

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto

Puunjalostustekniikan laitos

PETTERI HALONEN

ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN OMINAISUUDET JA VAIKUTUS
PAPERIN PAINETTAVUUTEEN

Diplomityö, joka on opinnäytteenä jätetty tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 20. 12. 1994

Työn valvoja

Professori Pirkko Oittinen

Työn ohjaaja

Dosentti Maija Pitkänen

Tekijä, työn nimi	
Petteri Halonen Arkkioffsetpainovärien ominaisuudet ja vaikutus paperin painettavuuteen	
Päivämäärä: 20. 12. 1994	Sivumäärä: 74
Osasto, laitos, professuuri Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto Puunjalostustekniikan laitos AUT-75, Graafinen tekniikka	
Työn valvoja professori Pirkko Oittinen	Työn ohjaaja dosentti Maija Pitkänen
<p>Tässä diplomityössä on kirjallisuuden perusteella selvitetty konventionaalisten arkkioffset-painovärien koostumusta, ominaisuuksia ja niiden vaikutusta painojäljen laatuun. Arkkioffsetpainomenetelmä on kuvattu lyhyesti ja painovärianalytiikkaa on sivuttu tärkeimpien menetelmien osalta.</p> <p>Kokeellinen osa koostuu painovärien fysikaalisesta ja kemiallisesta karakteroinnista ja laboratoriomittakaavaisista koepainatuksista Prüfbau-koepainokoneella. Koepainatustuloksia on tarkasteltu kirjallisuushavaintoihin nojaten ja erityisesti painovärianalyysitulosten perusteella. Laboratoriomittakaavaisia painatuksia on lisäksi vertailtu arkkioffsetpainokoneella painettujen näytteiden kanssa menetelmien välisten riippuvuuksien löytämiseksi.</p> <p>Arkkioffsetpainovärien pääkomponentit ovat pigmentti, sideaine ja liuotin. Lisäksi arkkioffsetpainoväreissä on tavallisesti pieninä pitoisuuksina kuivikkeita, täyteaineita, dispergointiaineita ja vahoja.</p> <p>Trendinä on painovärin asettumisnopeuden kasvu värin liuotinpitoisuuden funktiona, mutta samalla painojäljen laikullisuusherkyys voimistuu. Tulosten mukaan sellaisten painovärien, joiden liuotinpitoisuus on korkea, asettumisnopeus alenee paperin suhteellisen poolisuuden funktiona. Sen sijaan painovärin pellavaöljypitoisuuden kasvaessa paperin huokostilavuus/karheus selittää värin asettumista paremmin kuin paperin suhteellinen poolisuus.</p> <p>Laboratoriomittakaavaiset laikullisuuspainatukset tehtiin kostutusvedettömällä painoväreillä. Paperin esikostutus ei tuottanut eroja kostutetun ja kostuttamattoman painojäljen välillä mahdollisesti paperin päällysteen hyvästä vesitoleranssista johtuen. Myös kostutusveden emulgointi suurinopeuksisella (6800 rpm) sekoittimella painoväriin ja laboratoriomittakaavainen painatus emulsiolla ei tuonut esille painojäljen laatueroja mahdollisesti prosessin epäjatkuvuuskohdista johtuen. Vertailu laboratoriomittakaavaisen ja tuotantopainatuksen välillä osoitti, että nopeasti asettunut painoväri tuotti laikullisemman painojäljen kuin hitaasti asettunut väri riippumatta painomenetelmästä ja laboratoriopainatuksessa puuttuneesta kostutusvedestä.</p> <p>Avainsanoja: Arkkioffset-, painoväri, pigmentti, sideaine, liuotin, emulsio, reologia, laikullisuus, asettumisnopeus, set-off.</p>	

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Metsä-Serla Oy:n Äänekosken taidepaperitehtaan ja paperikemian ja -fysiikan laboratorion toimeksiannosta Äänekoskella.

Haluan kiittää työni valvojaa prof. Pirkko Oittista ja ohjaajaani FT Maija Pitkästä työn aikana saamastani opastuksesta ja mielenkiinnosta työtäni kohtaan. Kiitokset haluan esittää myös koko Metsä-Serla Oy:n paperikemian ja -fysiikan laboratorion henkilökunnalle avusta koeohjelman toteutuksessa sekä lämminhenkisestä ilmapiiristä työpaikalla. TKK graafisen tekniikan laboratorion henkilökunnalle haluan esittää kiitokseni opastamisesta graafisen tekniikan labran mittauslaitteiden käytössä. Lisäksi kiitän Ilkka Pitkästä Jyväskylän yliopiston kemian laitokselta perehdyttämisestä termoanalyysiin.

Lämpimät kiitokset perheelleni ja Päiville sekä hänen perheelleen kannustuksesta opiskeluni aikana.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	1
1.1 Lähtökohta	1
1.2 Työn aihealue, tavoitteet ja rajaus	2
I KIRJALLISUUSOSA	3
2 ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN KOOSTUMUS	3
2.1 Pigmentit	3
2.1.1 Värillisyyys	3
2.1.2 Painoväripigmenteille asetettavat vaatimukset	5
2.2 Sideaineet	6
2.3 Liuottimet	7
2.4 Lisäaineet	7
2.4.1 Kuivikkeet	8
2.4.2 Täyteaineet	10
2.4.3 Dispergointiaineet	10
2.4.4 Vahat	11
2.5 Tyypillinen arkkioffsetpainovärikoostumus	12
3 ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN OMINAISUUDET JA NIIDEN MITTAUS	13
3.1 Reologiset ominaisuudet	13
3.1.1 Tahmeus	16
3.2 Asettumis- ja kuivumisominaisuudet	17
3.3 Vedenemulgoitipotentiaali	20
3.4 Optiset ominaisuudet	22
3.5 Painovärianalytiikka	23
4 ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN VAIKUTUS PAINOJÄLJEN LAATUUN	26
4.1 Laikullisuus	26
4.1.1 Painovärin vaikutus takaisinsiirtymäaikallisuuteen	27
4.1.2 Laikullisuuden testaus koepainokoneella	28
4.1.3 Laikullisuuden mittaaminen	29
4.2 Kiilto	30
4.3 Muita painovärien vaikutusmahdollisuuksia	30

II KOKEELLINEN OSA	33
5 JOHDANTO KOKEELLISEEN OSAAN	33
6 PAINOVÄRIEN FYSIKAALINEN JA KEMIALLINEN KARAKTEROINTI	34
6.1 Tahmeusmittaukset	34
6.2 Viskositeettimittaus	35
6.3 Viskoelastisuusmittaus	36
6.4 Kuivikemallien kvalitatiivinen määrittäminen	39
6.5 Kuivikemallien kvantitatiivinen analyysi	40
6.6 Liuotinretentiotestit	41
6.7 Sideaine- ja liuotinpitoisuuksien määrittäminen	42
6.8 Termoanalyysi	43
6.9 Painovärin vedenemulgoitavuuden määrittäminen	44
7 LABORATORIOMITTAKAAVAISET KOEPAINATUKSET	48
7.1 Yleistä	48
7.2 Koeohjelmaan valitut painopaperit	49
7.3 Värillisyyden mittaus	50
7.3.1 Värintarve ja kiilto	50
7.3.2 CIELAB-väriarvot	53
7.4 Asettumisnopeus ja tahraavuus	56
7.5 Takaisinsiirtymäläikullisuus - yksiväripainatus	61
7.6 Takaisinsiirtymäläikullisuus - kaksiväripainatus	65
7.7 Painatukset vesi/väri-emulsiolla	66
7.8 Vertailu tuotantopainatustuloksiin	67
8 YHTEENVETO	68
9 LÄHDELUETTELO	70
LIITTEET	75

1 JOHDANTO

1.1 Lähtökohta

Nykyaikaisen offsetpainoprosessin asettamat vaatimukset painoväriille ovat suuret. Konenopeudet kasvavat, paperilajivalikoima ja samalla painovärien kanssa tekemisiin tulevien kemikaalien määrä monipuolistuu. Samanaikaisesti tehokkuusodotusten kanssa monien teknisesti toimivien kemikaalien käyttöä tulee rajoittaa ympäristönäkökohtien vuoksi.

Painojäljen laikullisuutta pidetään kiillon ohella tärkeimpänä painetun pinnan laadun ominaisuutena. Koska painojäljen epätasaisuus on yleisin päällystettyjen papereiden ja kartonkien laatuviika, koetaan laikullisuuden eliminointi tärkeäksi askeleeksi paremman laatutason tavoittelussa.

Painojäljen laikullisuudella tarkoitetaan täyspeitteisillä ja sävypinnoilla esiintyvää painojäljen tummuuden ja kiillon epätasaisuutta. Painojäljen laikullisuuden muodostumiseen vaikuttavat päällysteen ominaisuudet, painoväri, kostutusvesi, painokoneen rakenne ja painatusolosuhteet.

Painojäljen laikullisuus on yleensä suurempi ongelma arkkioffsetpainatuksessa kuin heatsetoffsetpainatuksessa. Tämä johtuu siitä, että heatsetkoneilla ajonopeus on suurempi ja painoväri ei painoyksiköiden välillä ehdi asettua siinä määrin kuin arkkikoneella. Painovärien kuivumismekanismit ovat myös erilaiset. Heatsetpainovärit kuivataan haihduttamalla liuotin lämmön avulla sen lisäksi, että osa liuottimesta absorboituu päällysteeseen. Arkkioffsetissa painoväri asettuu, kun liuotin absorboituu päällysteeseen. Lopullinen kuivuminen perustuu painoväriin sideaineen hapettumispolymeroitumiseen.

1.2 Työn aihealue, tavoitteet ja raja

Tämän työn tavoitteena on selvittää Prüfbau-laboratoriopainokoneella tehtävien testien avulla, mitkä painovärien ominaisuudet ovat tärkeimmät taidepainopaperin arkkioffset-moniväripainatuksessa muodostuneen painojäljen tasaisuuden ja painojäljen värivaruuden kannalta.

Käsite "paperin painettavuus" sisältää kahdentyyppisiä painetusta paperista mitattavia ominaisuuksia:

- painojäljen mekaaniset ominaisuudet, jotka määräytyvät sen perusteella kuinka painoväri tarttuu paperiin ja minkälainen on painovärien filminmuodostus
- painojäljen optiset ominaisuudet, jotka määräytyvät painovärien ja paperin ominaisuuksien ja painojäljen muodostumisen pohjalta.

Painojäljen mekaaniset ominaisuudet on rajattu tässä työssä tarkastelun ulkopuolelle.

Kirjallisuusosassa selvitetään arkkioffsetpainovärien koostumusta, ominaisuuksia ja niiden vaikutusta painojäljen laatuun. Painovärianalytiikkaa selvitetään tärkeimpien menetelmien osalta. Painovärit rajataan tässä työssä käsittämään pika-asettuvat, hapettumalla kuivuvat kaupalliset arkkioffsetpainovärit. Painovärien rajauksessa huomioidaan Metsä-Serla Oy:n tarpeet.

Kokeellinen osa rakentuu kolmesta vaiheesta. Ensiksi suoritetaan painovärien fysikaalista ja kemiallista karakterointia. Toisessa vaiheessa suoritetaan laboratoriokoepainatuksia Prüfbau-koepainokoneella, joiden perusteella laaditaan koeohjelma arkkioffsetpainokoneella tehtävää koepainatusta varten (kolmas vaihe).

Koepainatuksissa käytettävät painopaperit valitaan Metsä-Serla Oy:n tarpeiden mukaisesti siten, että mukana on 1-3 kertaa päällystettyjä matta- ja kiiltokalanteroituja kaupallisia painopapereita max. 4 paperilaatua. Painatustuloksia tarkastellaan kirjallisuushavaintoihin nojaten ja erityisesti koeosan painovärianalyysitulosten perusteella.

I KIRJALLISUUSOSA

2 ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN KOOSTUMUS

Arkkioffsetpainovärit koostuvat pigmentistä, sideaineesta, liuottimesta (kantofaasi) ja lisäaineista. Värin valmistusvaiheessa aluksi yleensä liuotetaan sideaine kantofaasiin. Sideaine ja kantofaasi muodostavat yhdessä ns. väliaineen, joka on painoväriille toivottujen ominaisuuksien mukaan tuotettu vernissa. Tällöin painovärin koostumus supistuu muotoon pigmentti-väliaine-lisäaineet /46,68/. Painovärin komponenttien sekoitussuhteista on tarkempi selvitys tämän luvun lopussa.

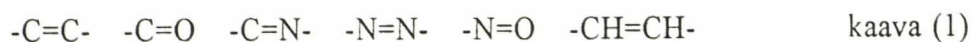
2.1 Pigmentit

2.1.1 Värillisyyys

Painovärin värillisyyys muodostuu eritasoisten tekijöiden vaikutuksen tuloksena. Värillisyyteen vaikuttavia tekijöitä voidaan erottaa seuraavan hierarkian mukaisesti /60/:

- atomitasolla (valon absorptiota aikaansaavia atomiryhmittymiä),
- molekyyalitasolla (valoa absorboivia ryhmiä sisältäviä molekyyilejä),
- pigmenttipartikkelitasolla (koko, muoto),
- painoväriässä (pigmentin ja väliaineen yhteensopivuus, dispergointi) ja
- painojäljessä (painovärin ja painoalustan yhteensopivuus).

Atomitasolla voidaan värillisyyden synnyssä erottaa orgaaniset värilliset ryhmät epäorgaanisista. Orgaanisten väriaineiden ja pigmenttien värillisyyys perustuu valoa selektiivisesti absorboiviin atomikonfiguraatioihin eli kromoforeihin kuten



sekä näiden väriä vahvistaviin auksokromeihin kuten



Epäorgaanisia värillisiä yhdisteitä muodostavat siirtymäalkuaineiden Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu suolat sekä yhdisteet, jotka sisältävät alkuaineen kahdessa eri hapetusasteessa, esim. Fe(II)- ja Fe(III)-syanidit.

Orgaanisten värillisten yhdisteiden tapauksessa esiintyy yhteys kromoforeja ja aukso-kromeja sisältävän molekyylin rakenteen ja valonabsorption kanssa. Suuren massan ja suljetun rakenteen omaavat molekyylit absorboivat pitkäaaltoista säteilyä (punaista) kun taas pienimassaiset suoraketjuiset molekyylit absorboivat lyhytaaltoista säteilyä.

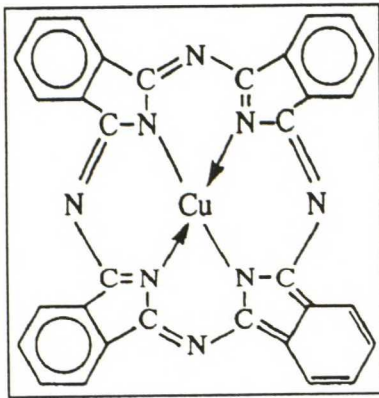
Molekyyliarakenteen suhteen kuuluvat yleisimmin käytetyt pigmentit seuraaviin ryhmiin:

- atsopigmentit (keltaiset, punaiset, magentat),
- polysykliset pigmentit (siniset, syaanit, vihreät),
- happamien väriaineiden suolat (punaiset, magentat, syaanit),
- emäksisten väriaineiden suolat (punaiset, magentat),
- epäorgaaniset pigmentit (valkoiset, keltaiset, siniset, syaanit, mustat) ja
- noki (musta). /60/

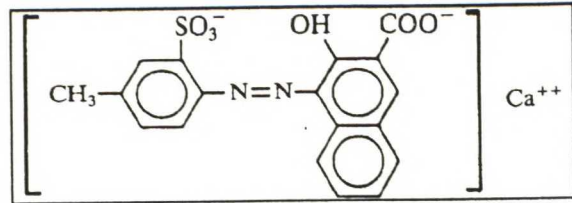
Arkkioffsetpainoväreissä yleisimmin käytetyt pigmentit (kuva 1) Colour Index (CI)-luokittain ovat /46/:

- CI Pigment Black 7 (tavallisesti sävytetty CI Pigment Blue 18:lla)
- CI Pigment Blue 15:3
- CI Pigment Red 57:1
- CI Pigment Yellow 12 ja 13.

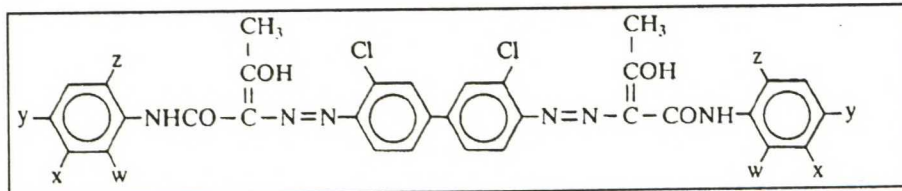
CI Pigment Black 7 on nokea, jonka hiilipitoisuus on 90-99 % sekä haihtuvaa jaetta 1-10 %.



a)



b)



c)

Kuva 1. Yleisesti arkkioffsetpainoväreissä käytettyjen pigmenttien rakennekaavat.

/46/

a) CI Pigment Blue 15 (CI Pigment Blue 15:3 on edellisen betamuoto

b) CI Pigment Red 57:1

c) CI Pigment Yellow 12 ($w = -, x = -, y = -, z = -$) ja

13 ($w = \text{CH}_3, x = -, y = \text{CH}_3, z = -$)

2.1.2 Painoväripigmenteille asetettavat vaatimukset

Painoväripigmenteiltä vaadittavat tärkeimmät ominaisuudet ovat sopiva partikkelikojakauma, hyvä dispergoitavuus väliaineisiin, öljynabsorption pienuus, hankaamattomuus, värin voimakkuus sekä fysikaalinen ja kemiallinen pysyvyys. Partikkelikoko ei saisi olla liian pieni, sillä tällöin pigmentti herkästi vaeltaa kostutusveteen, mutta toisaalta luokkaa 1 μm olevat värikerrospaksuudet asettavat rajan maksimaaliselle partikkelikoolle. Primääripartikkelikooltaan pienimmät hiukkaset on noella, jonka hiukkaskoko valmistusmenetelmästä riippuen saattaa olla luokkaa 0,02 μm . Hiukkasten aggregointitaipumus on kuitenkin voimakas, eikä valmiissa painoväriässä esiinny primääripartikkeleita.

Pigmentti voi vaikuttaa hapettumalla tapahtuvaan kuivumiseen. Pigmentti voi toimia hapettumisen katalysaattorina, sitä aktiivisesti estävänä tai steerisenä esteenä, kuten inertit pigmentit. Noen pienestä partikkelikoosta ja huokoisuudesta johtuva suuri ominaispinta edistää lisäaineiden, kuten kuivikkeiden, absorboitumista noen pinnalle, mikä inaktivoi kuivikkeen. Absorboitumisen kompensoimiseksi on nokipitoisten värien kuivikepitoisuuden oltava moninkertainen muita pigmenttejä sisältäviin värihin verrattuna. /25, 46, 60, 68/

2.2 Sideaineet

Arkkioffsetvärin sideaineella aikaansaadaan värin fysikaaliset ominaisuudet, kuten asettumisnopeus, kiilto, viskositeetti, myötöraja, virtaus, tahmeus, kuivumispotentiaali ja emulsion formaatio.

Arkkioffsetvärien sideainejaottelu voidaan tehdä luonnon hartseihin (kasvisöljy), puolisynteettisiin (alkydit, fenolihartsit) ja synteettisiin hartseihin (fenoli- ja kumihartsit sekä akrylaatit). Käytettäessä luonnon kuivuvia öljyjä värin sideaineena perustuu kuivuminen hapettumiseen. Öljy on kuivuva, jos se sisältää tyydyttymättömiä kaksoissidoksia. Yleisimmin käytetty kuivuva öljy on pellavaöljy. Pellavaöljyn koostumus on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Pellavaöljyn koostumus. /46/

komponentti	pitoisuus (%)	rakennekaava
linoleenihappo	50-56	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
linolihappo	14-16	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
oleiinihappo	20-25	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
tyydyttyneitä rasvahappoja	10	

Kuivumisen nopeuttamiseksi ei luonnon öljyjä useinkaan käytetä sellaisenaan, vaan niistä valmistetaan lämpökäsittelyn avulla osittain polymeroituja johdannaisia ja kopolymeroituja hartseja. Osittain polymeroidunkin luonnon öljyn kuivumisaika on niin pitkä, että se ilmoitetaan lyhyimmillään tunteina. Kuivuvia öljyjä käytetään myös yhdessä niihin liuotettujen hartsien kanssa, joiden tarkoituksena on parantaa öljyn kalvonmuodostusominaisuuksia. Hartsi jää öljyn kuivuessa sen sisään, jolloin suurikokoiset hartsimolekyylit vaikuttavat kalvoa lujittavasti. Sideainehartseilta vaaditaan

liukoisuutta heikkoihin liuottimiin, kontrolloitavissa olevaa vesitoleranssia, kohesiivisuutta ja matalaa pintaenergiaa. Vaatimukset täyttävien hartsien joukko on rajoitettu. /26, 30, 46, 60, 68, 78/

2.3 Liuottimet

Arkkioffsetväreissä liuottimena käytetään pääasiassa korkeassa lämpötilassa kiehuvia (280-320 °C) heikon liuotustehon mineraaliöljyjä. Faasien optimaalinen eroaminen painatuksessa edellyttää kapeaa kiehumispistealuetta. Funktionaalisten ryhmien osuus mainituissa liuottimissa on yleensä pieni, mutta kontrolloidusti käytetään pieniä määriä alkoholi- ja esteriryhmiä säätämään liuotustehoa. Aromaattisen komponenttiosuuden mukaan liuottimet voidaan jakaa seuraavasti:

	Aromaattisen komponentin osuus	
konventionaalinen tisle	>15%	korkea liuotuskyky
matala-aromaattinen tisle	5-6%	keskiliuotuskyky
nolla-aromaattinen tisle	0-1%	matala liuotuskyky

Aromaattisen komponentin osuus ei pika-asettuvilla väreillä ole riittävä liuotuskykyä kuvaava parametri, sillä kaksi erilaista tisleä, jotka molemmat ovat nolla-aromaattisia, voivat tuntuvasti poiketa liuotuskyvyltään riippuen nafteenisen ja olefiinisen jakeen osuudesta. Liuotin, jolla on suuri osuus näitä jakeita, on liuotuskykyisempi, kuin koostumukseltaan puhtaasti parafiininen. /46, 67, 68/

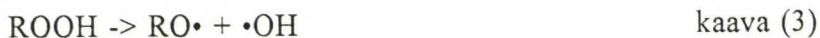
2.4 Lisäaineet

Lisäaineet voidaan ryhmitellä niihin, joilla vaikutetaan painovärin funktionaalisiin ominaisuuksiin (täyteaine), prosessitekniisiin ominaisuuksiin (antioksidantit, virtausominaisuuksien säätöaineet, vaahdonestoaineet, kuivikkeet, anti-set-offyhdisteet) ja tuotetekniisiin ominaisuuksiin (pehmittimet, vahat). /18, 23, 46, 60, 68, 72, 79/

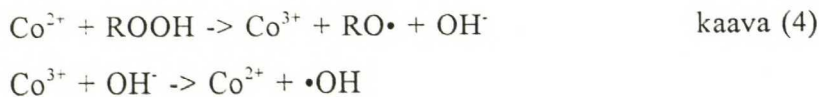
2.4.1 Kuivikkeet

Kuivuvien öljyjen ja niillä modifioitujen alkydien hapettumispolymeroitumista voidaan kiihdyttää pienillä määrillä tiettyjä metalliyhdisteitä. Nämä kuivumiskatalysaattorit (sikkatiivit) perustuvat yleensä siirtymäalkuainemetalleihin, joilla on useita hapetuslukuja, ja sellaisina ne nopeuttavat hapettumisreaktioita aikaansaaden voimakkaasti ristsidostuneen filmin muutamassa tunnissa painatuksen jälkeen. Pitkäketjuisten karboksyylihappojen metallisaippuat ovat käyttökelpoisia sikkatiiveja johtuen niiden liukoisuudesta kumihartseihin, joita käytetään hapettumalla kuivuissa ja pikaasettuvissa arkkioffsetväreissä. Koboltti ja mangaani ovat yleisimmin käytettyjä sikkatiivien metallikomponenttina. Lyijyn käytöstä on jouduttu luopumaan sen aiheuttamien ympäristöhaittojen ja myrkyllisyyden johdosta. Koboltin ja mangaanin saippu-oita käytetään yleensä suhteellisen laimeina hiilivetyliuoksina käsittelyn helpottamiseksi ja riittävän pienien metallipitoisuuksien luotettavan punnitsemisen mahdollistamiseksi. Koboltin katalyyysiaktiivisuus perustuu toistuvaan muutokseen hapetusluvusta Co^{2+} hapetuslukuun Co^{3+} . /46/

Hapettumalla kuivuminen perustuu vetyperoksidin muodostumiseen ja sitä seuraavaan hajoamiseen. Vetyperoksidi hajoaa korotetussa lämpötilassa muodostaen vapaita radikaaleja /46/:



Pienten metallimäärien, esim. koboltin, läsnäollessa edellä kuvattu hajoaminen saadaan aikaan alemmassa lämpötilassa. Reaktio voidaan esittää seuraavasti:



Hapettumis- ja pelkistymisreaktioiden ansiosta muodostuneet vapaat radikaalit yhtyvät monomeereihin. Tällöin muodostuu sidos ja uusi vapaa radikaali syntyneen ketjun päähän. Seuraa polymeroituminen ketjureaktiona (propagaatio). Ketjuuntuminen loppuu (terminaatio) vasta kun ketjun pään vapaa radikaali kohtaa toisen vapaan radikaalin.

Metallipitoisuus painoväriässä on 0,05 - 2 paino-%, kuivikeaineessa suurimmillaan 20%. Suolat ovat tyypillisesti oktoaatteja, resinaatteja, naftenaatteja ja linoleaatteja. Kuivikkeen pintajännitys vaikuttaa siihen pyrkiikö kuivike vaeltamaan painovärin pintaan vai ei. Tästä riippuvaisena kuivikkeen pääasiallinen teho kohdistuu joko painovärin pintaan tai sen sisälle. Orgaanisia metallisuoloja voidaan lisätä väriin myös pastamuodossa. Muita pastamuodossa olevia kuivikkeita ovat boraatit ja epäorgaaniset peroksidit. /46, 60/

Kuivikkeen kuivatusteho (ristisidostumisnopeus ja filmin kovuus) yleensä kasvaa kuivikemäärän funktiona tiettyyn raja-arvoon asti. Raja-arvoa suurempi kuivikepitoisuus kyllä nopeuttaa värin kuivumista, mutta seurauksena voi olla pehmeä filmi. Tämä ilmiö perustellaan muodostuvien polymeerien molekyyliä painolla. Mitä enemmän väriässä on kuiviketta sitä enemmän muodostuu vapaita radikaaleja, jolloin niiden keskinäisen törmäämisen ja siten terminaation todennäköisyys kasvaa. Tällöin muodostuvat polymeeriketjut jäävät lyhyiksi ja muodostuva filmi pehmeäksi. Kuivikeyllimäärä voi myös aikaansaada ajettavuusongelmia johtuen värien nahkistumisesta erityisesti telojen päissä, missä värinotto on vähäisintä ja värin viipymä ohuena filminä maksimoitua. /46/

Konventionaaliset kuivikkeet eivät ota itse osaa hapettumisreaktioon, vaan ainoastaan siirtävät happea hapettuvaan öljyyn. Ns. koordinaatiokuivikkeet aikaansaavat kuivumisen muodostamalla kompleksiyhdisteitä väliaineen kanssa, kun värikerroksessa tapahtuu ensin liuostasapainon muutos absorboitumisen kautta. /60/

Happamissa olosuhteissa kuivikemetalli reagoi herkästi paperin alunan kanssa inaktivoituen. Etenkin suhteellisen kosteuden ollessa suuri kasvaa hapettumisen vaatima aika voimakkaasti pH:n ollessa alhainen. Kosteuden haitallinen vaikutus johtuu siitä, että hapettumisen sivutuotteena syntyy vettä, ja siten ympäristön vesipitoisuus siirtää hapettumisreaktion tasapainoa lähtöaineiden puolelle. Kosteusvesipitoisuus väriässä saattaa myös hidastaa hapettumista. Päälystetyillä papereilla kuivikkeilla on taipumus absorboitua päälysteeseen. Kuivumisen hitaus voi johtua myös päälystemassan pelkistävistä ominaisuuksista. Päälysteen negatiivisen vaikutuksen kompensoimiseksi on ehdotettu kuivikkeiden lisäämistä päälysteeseen, josta ne voisivat diffundoitua painovärikerrokseen. /58/

2.4.2 Täyteaineet

Täytepigmenttejä käytetään värissä varsinaisen pigmentin värivoiman pienentämiseen, parantamaan pigmentin huonoa dispergoitavuutta sekä säätämään värin virtaus- ja tahmeusominaisuuksia. Täytepigmentin lisäys kasvattaa värin viskositeettia, mutta sen tahmeutta lisäävä vaikutus on huomattavasti pienempi kuin saman viskositeetin kasvun aikaansaavan sideainelisäyksen.

Täyteaineiden käytöllä voidaan myös vaikuttaa värin hintaa alentavasti. Tyypillisiä arkkioffsetpainoväreissä käytettäviä täyteaineita ovat kalsiumkarbonaatti, alumiinihydraatti, talkki ja titaanidioksidi. /46/

2.4.3 Dispergointiaineet

Dispergointiaineet ovat liuottimen apuna käytettäviä kemikaaleja, joilla aikaansaadaan edullinen vaikutus pigmentin kostutukseen, dispersiostabiliteettiin ja painovärin reologiaan. Dispergointiaine koostuu ankkurointiryhmästä ja polymeeriketjusta. Ankkurointiryhmän tehtävänä on adsorboitua pigmentin pintaan. Ankkurointiryhminä toimivia funktionaalisia ryhmiä ovat mm. amiinit, alkoholit, karboksyylihapot, rikkihappo, fosfaatit ja isosyanaatit. Yleensä saavutetaan parempi ankkuroituminen sellaisilla polymeereilla, joilla on useampi kuin yksi edellä mainituista funktionaalisista ryhmistä.

Vaikeasti dispergoitavilla pigmenteillä, kuten ei-polaarinen ftalosyaniini tai nokipigmentti, dispergointitehoa voidaan parantaa ns. synergistisillä dispersanteilla. Synergistisillä dispersanteilla on voimakas affiniteetti tiettyihin pigmenteihin ja pigmentin pintaan tarttuneena ne toimivat sopivana ankkuroitumispaikkana konventionaaliselle dispergointiaineelle.

Polymeeriketjun pituus on kriittinen dispergointiaineen toimivuuden kannalta. Polymeeriketjun on oltava tarpeeksi pitkä, jotta pigmentin ympärille voisi muodostua riittävä barrieri Van der Waalsin attraktiivoimien voittamiseksi. Liian ohuesta barrierista voi olla seurauksena viskositeetin kasvu ja flokkuloituminen tai geeliytymi-

nen. Toisaalta polymeeriketjun kasvattaminen yli tietyn optimin voi johtaa dispergointitehon laskuun. Ideaalitilanne olisi sellainen, jossa polymeeriketjut voivat vapaasti liikkua liuotin/hartsiväliaineessa. On voitu osoittaa, että polymeerit, joiden toinen pää on ankkuroitunut pigmenttiin ja toinen pää on vapaa, ovat parhaita steeriisiä stabiloijia. /18/

2.4.4 Vahat

Arkkioffsetväreissä käytetään vahoja tahrivuudenestoaineena sekä luisto-ominaisuuksien, pilaantumisvastuksen ja vedenhylkimisominaisuuksien aikaansaamiseksi. Pieninä määrinä vahat voivat laskea painovärin tahmeutta muuttamatta merkitsevästi värin virtausherkkyyttä.

Vahojen aikaansaama hankauskestävyys perustuu partikkelikokoon (painovärikerroksen suuruusluokkaa), kovuuteen ja sulamispisteeseen. Partikkelikoon ja kovuuden kasvu lisäävät hankauskestävyyttä mutta partikkelikoon kasvaessa yleensä dispergoitavuus heikkenee ja ajon aikaiset ongelmat voivat lisääntyä. Vahapartikkeleiden pintaenergia on alhainen, josta seuraa tarttuvuuden pieneminen värikerroksen pintaan. Tahmeutta pienentävä vaikutus perustuu siihen, että pienipintaenergeettiset vahapartikkelit läsnäolollaan estävät polaaristen sideaineketjujen keskinäistä vuorovaikutusta. Tuloksena painovärin koheesio pienenee. /23, 60/

Hankauskitkan aiheuttamana painopinnasta voi irrota vahapallosia, jotka painamattomalle pinnalle tarttuessaan värjäävät sen. Tästä syystä vaha-annostelu tulee minimoida. Hitaasti kuivuvissa ja joustavan filmin muodostavissa painoväreissä pieni vahalisäys tuottaa riittävän hankauskestävyyden. Heikosti hankausta kestäviä sideaineita käytettäessä täytyy vahapitoisuutta kasvattaa riittävän hankauskestävyyden aikaansaamiseksi, mutta lisäyksellä voi olla haitallinen vaikutus värin virtausominaisuuksiin ja siirtoon sekä kiiltoon ja filmin kovuuteen. /23, 46/

Kemiallisen koostumuksen mukaisesti vahat voidaan jakaa synteettisiin vahoihin (polyeteeni PE, polytetrafluoroetyyleeni PTFE), rasvahappoamideihin (stearamidi, oleamidi) ja maaöljyperustaisiin vahoihin (paraffiinivahat, mikrokiteiset vahat). Ark-

kioffsetväreissä käytetään yleisesti PE-vahoja hankausominaisuuksien säätöön ja PTFE-vahoja luisto-ominaisuuksien säätöön. Vahojen lisäys painoväriin voidaan toteuttaa pigmentin dispergoinnin yhteydessä tai liuottimen mukana. /23, 46, 60/

2.5 Tyypillinen arkkioffsetpainovärikoostumus

Arkkioffsetpainovärin fysikaalisia ominaisuuksia, kuten asettumisnopeus ja kiilto voidaan optimoida joko käyttämällä kahta ominaisuuksiltaan erilaista kantoainetta tai vaaditut ominaisuudet täyttävää kovaa hartsia. Edellisestä esimerkkinä on taulukkoon 2 koottu arkkioffsetväreissä yleisesti käytettyjen pika-asettuvien ja kiiltovernissojen koostumukset. /46/

Taulukko 2. Arkkioffsetpainoväreissä yleisesti käytettyjen asettumis- ja kiilto-ominaisuuksiin vaikuttavien vernissojen koostumukset. /46/

Kantoaineena pika-asettuva vernissa	osuus, %
liukenematon luonnon hartsilla modifioitu fenoliharts	30,00
hiilivetyharts	5,00
korkeaviskoottinen pellavaöljyalkydi	25,00
280-320 °C nolla-aromaattinen tisle	20,00
260-290 °C konventionaalinen tisle	19,50
alumiinipohjainen geeliyttämisaaine	0,50
yht.	100,00
Kantoaineena kiiltovernis	
liukeneva luonnon hartsilla modifioitu fenoliharts	42,00
matalaviskoottinen pellavaöljyalkydi	22,00
280-320 °C konventionaalinen tisle	32,25
alumiinipohjainen geeliyttämisaaine	0,75
yht.	100,00

Taulukossa 2 esitettyjen kantoaineiden määrasuhteita muuttamalla voidaan optimoida painoväritä odotetut asettumis- ja kiilto-ominaisuudet. Alumiinipohjaisen geeliyttämisaaineen lisäyksellä on värin virtausominaisuuksien säätötarkoitus (laskee värin tahmeutta, vaikka viskositeetti kasvaa) /46/. Taulukossa 3 on esitetty runko painoväriin koostumukseksi käyttäen taulukon 2 vernissoja kantoaineena.

Taulukko 3. Tyypillinen arkkioffsetpainoväriin koostumus. /46/

Komponentti	osuus, %
orgaaninen pigmentti	18,00
kiiltovernissa + pika-asettumisvernissa	67,00
polyetyleenivaha	5,00
anti-set-off lisäaine	3,00
koboltikuivike	0,50
mangaanikuivike	1,00
hapettumisenestoaine	0,50
280-310 °C tisle	5,00
yht.	100,00

Laskemalla yhteen vernissojen mukana tuleva tisleen osuus painoväriin valmistusvaiheessa lisättävän tisleosuuden (5 %) kanssa saadaan loppusummaksi 28-32 % tislettä (=liuotinta) painoväriin. Useissa lähteissä mainitaan Arkkioffsetpainoväriin tyypilliseksi liuotinpitoisuudeksi 5 %. Mitä ilmeisimmin liuotinpitoisuutta ilmoitettaessa kyseisissä lähteissä on jätetty huomioimatta vernissan mukana painoväriin tuleva liuotinosuus.

3 ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN OMINAISUUDET JA NIIDEN MITTAUS

3.1 Reologiset ominaisuudet

Painovärien karakteroinnissa viskositeettimittaus kuuluu rutiinitesteihin. Viskositeetti määritellään aineeseen kohdistuvan leikkausjännityksen (τ) suhteena leikkausnopeuteen (D) /81/:

$$\eta = \tau/D$$

kaava (5)

Vaikka viskositeetti on usein ainoa painoväriin reologisia ominaisuuksia kuvaamaan käytetty mitta, niin se ei yksin riitä, sillä kaksi samaviskootista väriä saattavat erota muilta reologisilta ominaisuuksiltaan ja aikaansaada toisistaan poikkeavan painojäljen laadun.

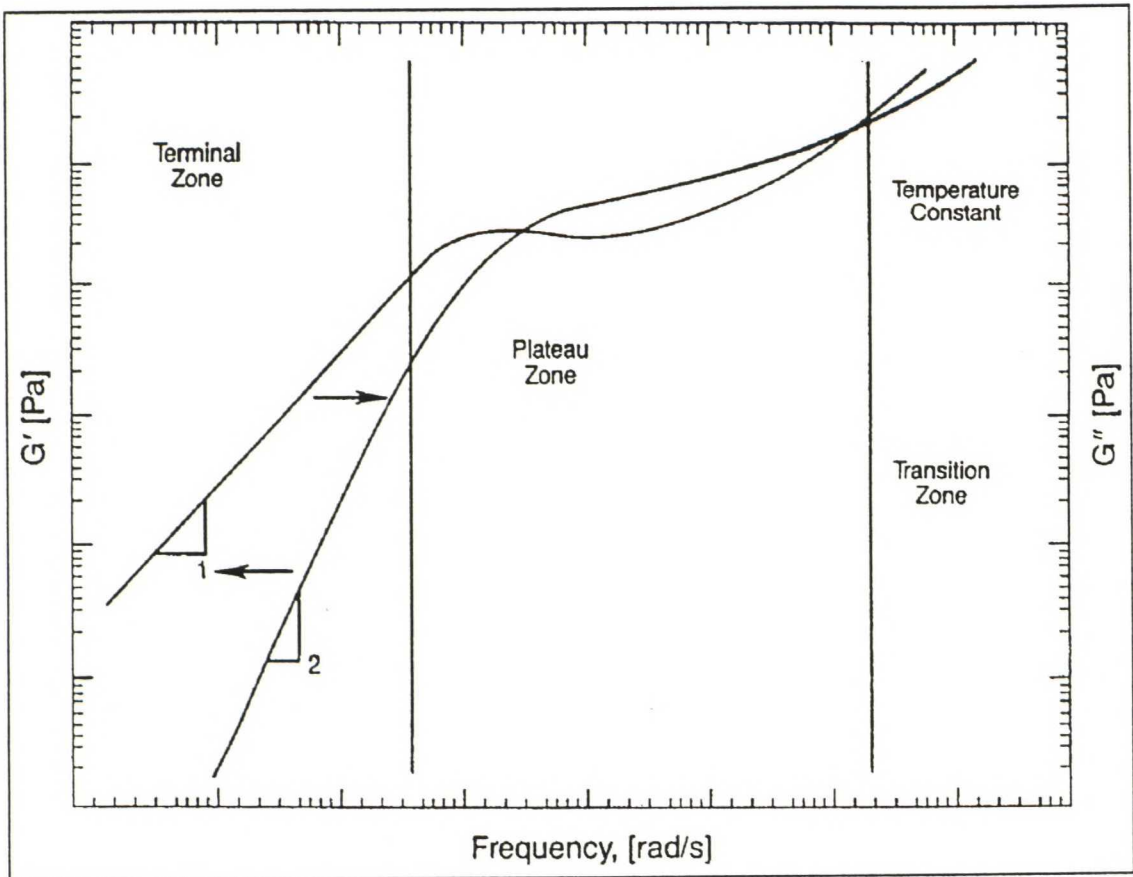
Reologia on määritelmän mukaan aineiden virtausominaisuuksia käsittelevä mekaniikan osa. Painoväriin reologisten ominaisuuksien perusteella voidaan ennustaa sen käyttäytymistä varastoinnissa, siirrosta ja painatuksessa. Painovärit ovat dispersioita, joiden virtauskäyttäytyminen on visko-elastinen. Useimmat offset-painovärit ovat tiksotrooppisia, pseudo-plastisia ja niillä on myötöraja. /46, 60, 68/

Rakenteisten systeemien varastomodulin (G' = leikkauksen kanssa vaiheessa oleva jännitys jaettuna leikkauksella; mitta siitä energiasta, joka palautuu joka kierroksella) ja häviömodulin (G'' = jännitys, joka on 90° vaihe-erossa leikkauksen kanssa, jaettuna leikkauksella; mitta siitä energiasta, joka häviää harmonisessa deformaatioissa) taajuusriippuvuus voidaan jakaa kolmeen vyöhykkeeseen /71/: terminaalinen, plateau (tasanne) ja siirtymä. Kuvassa 2 on esitetty kyseiset vyöhykkeet logaritmisille varasto- ja häviömoduleille logaritmisena leikkaustaajuuden funktiona. Liukoiset polymeeriyhdisteet ja liukoiset, keskinäisvuorovaikutuksettomat dispersiot sijoittuvat tyypillisesti terminaalivyöhykkeeseen. Näissä systeemeissä liuotteet ja dispergoituneet faasit liikkuvat häiriöttä toisiinsa nähden.

Konsentroidummilla liuksilla ja dispersioilla, joilla on liuos-liuos- ja partikkeli-partikkeli-vuorovaikutuksia, varasto- ja häviömodulien kuvaajien kulmakerroinriippuvuus muuttuu. Taajuuden kasvaessa käyrät lähestyvät ja lopulta kohtaavat. Kohtaamispisteestä alkaa varsinainen plateau- vyöhyke. Plateau- vyöhykkeellä häviömoduli on pienempi kuin varastomoduli. Plateau- vyöhykkeellä vaihekulma saavuttaa minimin. Fyysisesti Plateau- vyöhyke on tulos molekyylien tai dispergoitujen partikkeleiden muodostamien ketjujen törmäyksistä toisiinsa. Vuorovaikutusten voimistuessa vaihekulma saa pienempiä arvoja.

Logaritmisella asteikolla Plateau-vyöhykkeen leveys on suhteessa relaksaatioaikajakaumaan. Relaksaatioajan jakaumaan puolestaan vaikuttaa flokkien murtumiskäyttäytyminen. Kuvaajassa Plateau- vyöhyke on G' - ja G'' - kuvaajien leikkauspisteiden välinen matka. Siitä G' - ja G'' - kuvaajien leikkauspisteestä, jossa Plateau- vyöhyke päättyy, alkaa siirtymävyöhyke. Siirtymävyöhykkeellä liuokset tai dispersiot ovat konsentroituneita ja niiden viskoelastista käyttäytymistä dominoi pienemmän mitta-kaavan liike kuin Plateau- vyöhykkeellä esiintyvissä partikkeliketjujen keskinäisissä törmäyksissä. Siirtymävyöhykkeellä relaksoituminen on riippumaton partikkeleiden

hydrodynaamisesta tilavuudesta, mutta se on yhteydessä lyhyen kantaman vuorovai-
kutuksiin flokkiverkostojen välillä. /71/



Kuva 2. Häviömodulin (G'') ja varastomodulin (G') taajuusriippuvuus. 1 = (G''),
2 = (G'). /71/

Virtausominaisuuksien määrittäminen edellyttää näytteen virtausta. Tämä voi olla luonteeltaan jatkuvaa tai värähtelevää. Mittalaitteiden luokitus perustuu lisäksi mitta-geometriaan. Käytännössä arkkioffsetpainovärien mittauksessa on merkitystä /36, 45, 56, 60/

- kartio-taso -geometrialla
- koaksiaalisylinterigeometrialla
- teleskooppigeometrialla

Kaksi ensimmäistä tyyppiä edustavat ns. rotaatiomittalaitteita. Molemmissa voidaan mittaaminen suorittaa perustuen joko jatkuvaan tai värähtelevään virtaukseen. Rotaatiomittalaitteet voidaan luokitella edelleen ns. "controlled strain"- ja "controlled stress" -tyyppisiin. Controlled strain -reometri mittaa tietyn leikkausnopeuden aikaansaamaa leikkausjännitystä päinvastoin kuin controlled stress -reometri, jolla mitataan

tietyt leikkausjännityksen aikaansaamaa näytteen liikettä mittaraossa. Ensimmäiset rotaatioreometrit olivat controlled strain -tyyppisiä mutta controlled stress -reometrit ovat yleistymässä painovärien analysoinnissa. /5, 10, 13, 14, 17, 69, 71, 76/

3.1.1 Tahmeus

Nipin ulostulopuolella, missä painosylinterin ja vastatelan välinen etäisyys kasvaa, kohdistuu painoväriin pakotettu muodonmuutos, mikä jossakin ulostulovyöhykkeen kohdassa kavitoitumisen kautta johtaa painovärifilmin halkeamiseen. Muodonmuutos, joka voi olla osin viskoottista, osin elastista, aiheuttaa väriin jännityksen, joka voi johtaa värin filamentoitumiseen (filament = rihma, säie). Filamenttien pituus kasvaa, kun painovärin sideaineen viskositeetti kasvaa tai värifilmin paksuutta kasvatetaan. Filamentit lyhenevät, kun painokonenopeus tai emulgoituneen veden osuus painoväri-ssä kasvaa. Painovärifilmin halkeamismuodonmuutosvoimat välittyvät värin ja paperin keskinäisen adheesion vuoksi paperin pintaan. Jos tämä z-suuntainen jännitys ylittää paperin pintalujuuden, paperi nukkaa. Halkeamisessa syntyvistä jännityksistä käytetään termiä tahmeus ja sillä pyritään ennustamaan värin paperin pintaan kohdistamien jännitysten suuruutta. /27, 34/

Painovärin tahmeus vaikuttaa hyvään painovärinsiirtoon, ja esimerkiksi painonopeudesta riippuen jokainen painotapahtuma vaatii erilaisen tahmeuden. Tahmeutta voidaan säädellä kovien hartsien ja alkydihartsien yhdistelmillä. Lisäksi voidaan käyttää tahmeutta alentavia lisäaineita, kuten metallikelaatteja. Nämä alentavat tahmeutta mutta nostavat viskositeettia. Näin ollen painovärien kesken ei olisi merkityksellistä vertailla viskositeetin ja tahmeuden välistä yhteyttä. /29/

Täsmällisten tahmeusmitausmenetelmien puuttuessa tahmeuskäsite on jäänyt epämääräiseksi. Tahmeutta mitataan usein Inkometer- tai Tack-O-Scope- tyyppisillä mittareilla, jotka mittaavat tahmeutta käytetyn telan kitkana tai vääntömomenttina. On osoitettu, että nämä laitteet mittaavat itse asiassa monia muitakin ominaisuuksia kuin painovärin tahmeutta, esimerkiksi laitteen telamateriaalin ja painovärin välisiä vuorovaikutusvoimia. /16, 44, 56, 57/

3.2 Asettumis- ja kuivumisominaisuudet

Nesteen tunkeutumista huokoiseen materiaaliin käsitellään yleisesti Lucas-Washburnin teoriaan nojautuen. Lucas-Washburnin teoriassa oletetaan virtaus laminaariseksi Hagen-Poiseuille- yhtälön mukaisesti ja tapahtuvaksi sylinterimuotoisessa huokosessa kapillaaripaineen alaisena Laplace-yhtälön mukaisesti [3]. Teorian mukaan nesteen tunkeutumisvyvyys l poikkileikkaukseltaan ympyrän muotoiseen kapillaariin aikana t noudattaa yhtälöä [41]:

$$l = \frac{\sqrt{P \times r^2 \times t}}{4n}, \quad \text{kaava (6)}$$

jossa P = paine-ero
 r = huokossäde
 n = nesteen viskositeetti

Jos paine-ero aiheutuu ainoastaan kapillaaripaineesta

$$P = \frac{2\gamma \times \cos\Theta}{r}, \quad \text{kaava (7)}$$

muuttuu yhtälö muotoon:

$$l = \frac{\sqrt{\gamma \times \cos\Theta \times r \times t}}{2n} \quad \text{kaava (8)}$$

jossa Θ = nesteen ja pinnan välinen kosketuskulma
 γ = nesteen pintajännitys

Edellä olevat yhtälöt koskevat tunkeutumisvyvyttä yhdessä huokosessa. Kun huokoi-
 sen materiaalin rakenneparametrit tunnetaan, voidaan yhtälöt modifioida seuraavasti:

$$\frac{V}{\sqrt{t}} = \frac{E}{T} \times \frac{\sqrt{P \times r^2}}{4n} = \frac{E}{T} \times \frac{\sqrt{v \times \cos \theta \times r}}{2n}$$

kaava (9)

jossa $\frac{V}{\sqrt{t}}$ = nesteen tunkeutumisnopeus, [cm³/m²/√s]

E = huokostilavuus, %

T = rakenteen tortuositeetti (huokosen todellisen pituuden suhde alku- ja loppupisteen väliseen lyhimpään etäisyyteen)

Kaavan 9 mukaan nesteen tunkeutumisnopeus huokoiseen materiaaliin kasvaa, kun huokostilavuus, huokosen suoruus, nesteen pintajännitys ja/tai huokossäde kasvaa. Vastaavasti neste/pinta-kosketuskulman pieneneminen ja/tai nesteen viskositeetin pieneneminen kasvattaa nesteen tunkeutumisnopeutta huokoiseen materiaaliin. Painoväriin asettumisessa ulkoinen paine on vaikuttamassa nippipuristusvaiheessa, tämän jälkeen asettumista ajavana voimana on ainoastaan kapillaaripaine. Aikaskaala nippipuristuksessa on luokkaa muutamasta millisekunnista noin kymmeneen millisekuntiin.

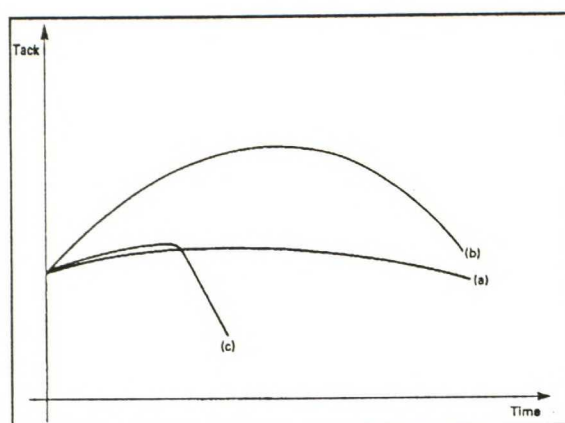
Dispersioiden käyttäytyminen huokoisen materiaalin pinnalle jouduttuaan poikkeaa liuoksista siinä, että dispersion hiukkaskoko verrattuna huokosten kokoon samoin kuin sen liuottimen/sideaineen retentio-ominaisuudet ja syntyvän painovärikakun ominaisuudet vaikuttavat absorptioon. /3, 41/

Pintakemiallisten tekijöiden merkitystä nippitapahtumassa pidetään vähäisinä, mutta sitä seuraavan kapillaari-imuvaiheen aikana niiden vaikutus korostuu. Lucas-Washburnin teoria ei ota huomioon sellaista tilannetta, jossa huokoinen materiaali muutoinkin kuin huokosillaan osallistuu liuoksen absorptioon. Päällysteen lateksit voivat osallistua painoväri-liuottimen absorbointiin, joten päällysteen sideaineen kemiallinen koostumus on myös painoväriin asettumisen kannalta tärkeä tekijä. /41/

Päällystettyjen paperien huokoskoko on joko sama tai pienempi kuin painoväripigmentin koko, eikä painoväri pääse sellaisenaan absorboitumaan päällysteen sisälle painonipissä. Painepenetraatiolla ei katsota olevan merkitystä asettumisen kannalta.

Nippivaiheen jälkeen vaikuttavat kapillaarivoimat, jotka aikaansaavat painoväriin liuottimen imeytymisen päällysteen huokosiin. Nippipuristusvaiheessa osa painoväristä voi jähmettyä välittömästi. Absorptiokyvyltään erilaisille alustoille suoritettujen kokeiden perusteella on päätelty, että välittömästi immobilisoitunut värimäärä ei riipu päällysteen huokosrakenteesta vaan pinnan karheusprofiilista. Päällystetyillä papereilla voidaan siis asettumisen katsoa johtuvan yksinomaan kapillaaripenetraatiosta. /11, 29, 39/

Laboratoriomittakaavassa painoväriin asettumisnopeutta testataan yleisesti set-off-kokeella, jossa tutkittavalla painovärillä painetaan paperinäyte koepainolaitteella (esim. Prüfbau tai IGT) ja tietyn aikaviiveen jälkeen painatus saatetaan kontaktiin vastinpaperin kanssa. Vastinpaperin painojäljen densiteetti on mitta asettumisnopeudelle.



Kuva 3. Painojäljen set-offin muodostuminen ennustettuna aikariippuvan tahmeuskäyrän muodosta. /46/

- a) hidas asettuminen, hidas tahmeuden kasvu - näkyvä set-off
- b) hidas asettuminen, nopea tahmeuden kasvu - voimakas set-off
- c) nopea asettuminen, hidas tahmeuden kasvu - ideaali, minimoitu set-off.

Painoväriin asettumisominaisuuksia voidaan arvioida myös ilman koepainatuksia vertailemalla painovärien tahmeuden kehittymistä ajan funktiona. Kuvassa 3 on esitetty tahmeuden vaikutussuuntia painoväriin asettumisen kannalta. Pääero koepainatuksella ja värin tahmeuden perusteella suoritettujen asettumisnopeusmääritysten välillä

on se, että koepainatuksessa on vaikuttamassa painopaperi osaltaan värin asettumiseen.

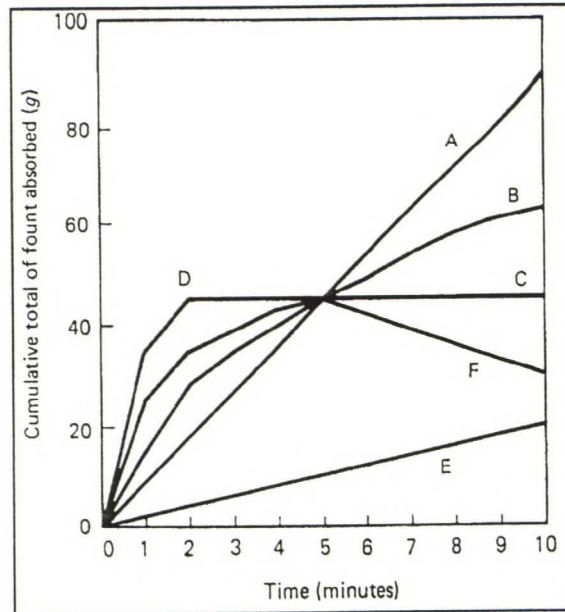
3.3 Vedenemulgointipotentiaali

Painovärin ja kostutusveden siirtyminen tapahtuu telalta toiselle telanipissä halkeamalla. Nipeissä syntyvät leikkausvoimat saavat aikaan painovärin ja veden mekaanista sekoittumista. Reologiset ja pintakemialliset tekijät yhdessä vaikuttavat painoväriin sekoittuvan veden suhteelliseen määrään. Ilmiöstä käytetään nimitystä emulgoituminen, vaikka ei ole varmaa, että vesipisaroiden koko muodostuisi kolloidaaliseksi (pisaran halkaisija $< 1\mu\text{m}$). /60/

Offsetvärien raaka-aineet valitaan siten, että ne antavat painovärille sopivat reologiset ominaisuudet, vaikuttavat edullisesti emulgoitumiseen, asettumis- ja kuivumisnopeuteen sekä värin voimakkuuteen ja lopulta saavat aikaan esim. kiilloltaan ja hankauskestävyydeltään hyväksyttävän painojäljen. Veden läsnäolo prosessissa on tärkein yksittäinen vaikuttaja offsetvärin raaka-aineiden valintaan /44/. Vaikka kostutusveden päätehtävä on suojata painolevyn ei-painavia pintoja painoväriltä, sillä on myös sekundaarisia vaatimuksia, kuten esim. toimia jäähdytysaineena, bakteerien kasvua hillitseväna limanestoaineena ja olla pH-arvoltaan sopivaa. Tyypillinen kostutusvesi koostuu vesijohtovedestä, alkoholista ja lisäaineista. Markkinoilla on myös alkoholittomia kostutusvesiä /74/ ja tutkimuspanostusta on kohdistettu esim. selluloosan sulfaattikeiton sivutuotteina syntyvien alifaattisten karboksyylihappojen käyttämiseksi kostutusvesissä /1/.

Painovärin pigmentti/sideaineyhdistelmän valinta on pintakemiallinen haaste. Sideainen pitää suojata painovärin pigmenttiä vedeltä, ja juuri sideaineeseen myös vesi emulgoituu. Painovärin kyvyllä emulgoida kostutusvettä on tietty toleranssi, jonka ulkopuolella voi esiintyä ongelmia mm. painojäljen laadussa ja prosessin ajettavuudessa. Painovärin elastisuuden kasvu alentaa painovärin ja kostutusveden rajapintajännitystä ja siten parantaa väri/vesi-emulsiostabiliteettiä /19, 20, 21, 80/.

Painovärien vedenemulgointikykyä on yritetty tutkia laboratoriomittakaavassa mm. sauva- ja telasekoituslaitteilla. Aage Surlandin /46/ kehittämä emulgointikykytesti on



Kuva 4. Surland-käyrät. /46/

- A - epätydyttävä emulgointikyky. Väri absorboi vettä saavuttamatta tasapainoa. Seurauksena voi olla scumming ja piling.
- B - epätydyttävä, koska käyrän kasvun hidastumisesta huolimatta ei saavuta tasapainoa. Painojäljen densiteetti voi laskea ajon edetessä, jota korjataan värinantoa kasvattamalla, joka puolestaan vaatii kostutusveden lisäännostelua ja se johtaa jälleen densiteetin laskemiseen.
- C - ideaalitilanne, koska saavuttaa tasapainon. Värillä on laaja vesitoleranssi, painojäljen densiteetti ja pisteen terävyys ovat korkeat. Ajon aikainen veden- ja värinannon säätötarve vähäinen.
- D - epätydyttävä, koska saavuttaa tasapainon liian nopeasti. Vettä siirtyy värin mukana paperille niin paljon, että densiteetti voi laskea.
- E - epätydyttävä, koska ei absorboi vettä tarpeeksi, eikä saavuta tasapainoa. Värinsiirto voi olla puutteellinen ja densiteetti matala. Voi palstautua.
- F - epätydyttävä, koska saavutettuaan tasapainon murtuu. Mahdollisesti asettuu heikosti, vesimarkkeeraa ja palstautuu.

eräs sauvasekoitukseen perustuva menetelmä, jossa mitataan tietyn painovärimäärän emulgoiman kostutusveden määrää ajan funktiona. Surland-käyrän muodosta voidaan

päätellä värin emulgointiominaisuuksia. Kuvassa 4 on esimerkki mahdollisista käyrän muodoista ja niiden tulkinnasta. Surlandin menetelmää on kritisoitu mm. siksi, että käytetty sekoitusnopeus on matala (90-100rpm). Alhaisesta sekoitusnopeudesta johtuen menetelmän ennustavuutta painokoneella esiintyviin värin ja veden sekoittumislilmiöihin ei pidetä riittävänä. /7, 22, 40, 43, 48, 73/

On todettu /87/, että emulgoituneen veden määrä värissä vähenee, kun

- veden pH pienenee ($\text{pH} < 6$)
- veden kovuus kasvaa
- veden isopropanoli (IPA)-pitoisuus kasvaa
- värin viskositeetti kasvaa
- värin pintaenergia alenee
- värin pigmenttipitoisuus kasvaa
- lämpötila alenee.

3.4 Optiset ominaisuudet

Optisten ominaisuuksien tason määrää valitut raaka-aineet, niiden keskinäinen yhteensopivuus ja painovärin dispergointi. Painovärin optisten ominaisuuksien merkitys tulee esille valmiissa painotuotteessa. Painojälki on passiivinen kuva, joten optisen signaalin aikaansaaminen edellyttää ulkoista valaisua. Painojäljen katselutilanteessa valaisu muodostuu yleensä diffuusin ja suunnatun valaisun yhdistelmästä. Mittauksessa valaisu on joko diffuusia tai suunnattua. Densitometrisessä mittauksessa yleisesti ja kiiltomittauksessa aina valaisu on suunnattu, värillisyydsmittauksessa se saattaa olla diffuusia /61, 62/.

Värillisyyden mittaamiseen käytettävien laitteiden suunnittelussa on pyritty huomioimaan mahdollisimman hyvin vastaavuus ihmissilmän visuaalisen havaintokyvyn kanssa. "The International Commission on Illumination" (CIE) käynnisti v. 1931 ohjelman värien objektiiviseksi mittaamiseksi. Eräs teollisuuden yleisesti soveltama väriavaruusmuunnos on vuoden 1976 CIELAB, jossa tristimulussuodatetusta valosignaalista laskennallisesti saadaan luminanssi (L^*) sekä värillisyydskoordinaatit a^* (viherpuna-akseli) ja b^* (sini-kelta-akseli). Laskennassa painotetaan tristimulussuodatettuja

signaaleja valaisulähteen ja standardihavainnoijan kertoimilla. CIE:n suosittamista valolähteistä teollisiin sovelluksiin on vakiintunut kaksi valolähdettä, D65 (värilämpötila 6500 K) ja A (värilämpötila 2854 K). Standardihavaintsijoista (2° ja 10°) CIE suosittelee 10° havainnoijaa teollisiin tarkoituksiin. /6, 82, 83/

3.5 Painovärianalytiikka

Painovärianalyysi kohdistuu joko komponenttien tunnistamiseen ja/tai niiden pitoisuuksien määrittämiseen. Seuraavassa esityksessä on lyhyesti kuvattu tärkeimpiä valmiin painovärianalysointiin soveltuvia menetelmiä. /46,60/

Kromatografiset menetelmät

Kromatografia tarkoittaa sellaista erottelumenetelmää, jossa yhdiste pannaan jakautumaan komponentteihinsa levossa olevan (=stationäärifaasi) ja liikkuvan faasin (=eluentti tai kantofaasi) välillä. Erottelu perustuu yhdisteen komponenttien erilaiseen affiniteettiin faasien välillä. Kolonnissa suoritettava kromatografisen erottelu voidaan jakaa seuraaviin tyyppeihin (ensimmäinen termi eluentti, toinen stationäärifaasi) /24/:

- kaasu - neste
- kaasu - kiinteä
- neste - neste
- neste - kiinteä.

Erottelu voidaan toteuttaa kolonnin lisäksi siten, että stationäärifaasi on kiinnitetty sopivalle alustalle. Paperikromatografiassa stationäärifaasin alustana toimii paperi kun taas ohutkalvokromatografiassa alusta on lasia tai muovia. Painovärianalytiikassa käytännön merkitystä on kolonnissa tapahtuvilla erottelumenetelmillä. Suurimolekyylisten ja korkeissa lämpötiloissa kiehuvien yhdisteiden analysointiin nestekromatografia soveltuu paremmin kuin kaasukromatografia.

Painovärianalytiikassa nestekromatografisesti voidaan määrittää kaikkia painovärian komponentteja, kaasukromatografiaa voidaan käyttää kaasumaisten tai kaasuuntuvien yhdisteiden erottelemiseen. Kaasukromatografisesti saavutetaan

parempi resoluutio kuin nestekromatografisin menetelmin mutta menetelmän käyttöä painovärianalytiikassa rajoittaa useiden painovärikomponenttien heikko kaasuntuuvuus. Kaasukromatografian käytettävyyttä painovärianalytiikassa voidaan kehittää pyrolyysitekniikan avulla. Pyrolyysikaasukromatografiassa hajotetaan polymeeri termisesti pienimolekyylisiksi pilkkoutumistuotteiksi ennen kaasukromatografista erottelua. /24, 33, 35/

Termoanalyttiset menetelmät

Termoanalyysillä tarkoitetaan niitä analyysimenetelmiä, joilla seurataan aineen jonkin tietyn ominaisuuden muuttumista jatkuvasti ja tarkasti mitattavassa joko nousevassa tai laskevassa lämpötilassa tai vakio­lämpötilassa ajan funktiona. Yleensä mitataan näytteen painon muuttumista lämpötilan tai ajan funktiona (termogravimetria, TG) tai energiamäärää, joka tarvitaan näytteen pitämiseksi tietyssä lämpötilassa (Differential scanning calorimetry, DSC). /33, 87/

Atomiabsorptiospektrometria

Atomiabsorptiospektrometria (AAS) perustuu kunkin alkuaineen atomien kykyyn absorboida säteilyä sille karakteristisella aallonpituudella. Jotta atomit voisivat absorboida säteilyä, niiden on oltava vapaita ja perustilassa. Analyysin kriittisin vaihe on saada näyte atomaariseen muotoon. Tavallisesti käytetään poltinsysteemiä ja sopivaa liekkiä. Säteilylähteenä käytetään tavallisesti katodilamppua, jonka katodi on valmistettu siitä metallista, jonka pitoisuus on määritettävänä. Menetelmää käytetään laajalti nimenomaan metallipitoisuuksien analysointiin. /24, 33/

Massaspektrometria

Massaspektrometriaa (MS) käytetään orgaanisten yhdisteiden tunnistamiseen ja niiden rakenteen selvittämiseen. Massaspektrometrissä analysoitava näyte ionisoidaan elektronisuihkulla ja ionit kiihdytetään muuttuvassa sähkömagneettisessa kentässä, jolloin eri komponenttien massaspektri saadaan selville massa/varaus -suhteen perusteella. Kullakin komponentilla on sille ominainen massa-spektri, joten analysoitavan komponentin koostumus voidaan selvittää vertaamalla sitä esim. tietokoneen muistiin tallennettuun komponenttien koostumuksesta kerättyyn tiedostoon. Kytkemällä massaspektrometri esim. kaasukromato-

grafiin saadaan yhdistettyä kaasukromatografian erotteluteho ja massaspektrometrin tunnistusteho. /24, 33, 85/

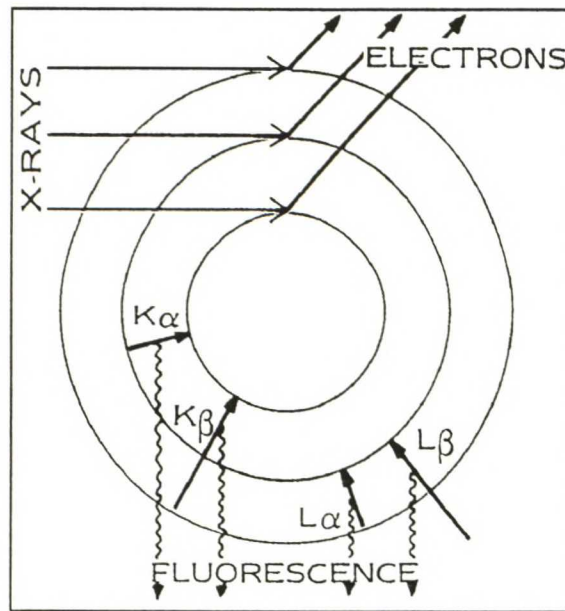
Infrapuna(IR) -spektrometria

IR -spektrometria on eräs käytetyin yhdisteen rakenteesta tietoa tuottava analyysimenetelmä. IR -spektri voidaan mitata kaasu-, neste- tai kiinteästä näytteestä. Mittaus tapahtuu joko transmissio-, heijastus- tai emissiospektrinä. IR -spektriä käytetään rakenneanalyysin apuvälineenä tavallaan kaksijakoisesti. Spektristä on nopeasti tunnistettavissa useimmat funktionaaliset ryhmät. Toisaalta spektrin hienorakennetta hyödynnetään verrattaessa analysoitavaa spektriä joko mallinesteestä ajettuun tai kirjastossa olevaan vertailuspektriin.

Tietokone- ja instrumenttitekniikan kehitys on nostanut Fourier- infrapunaspektroskopian (FTIR) kehittymisen tasolle, joka mahdollistaa sen käytön erilaisten kromatografiatekniikoiden yhdistespesifinä detektorina. Monimutkaiset, kymmeniä tai satoja komponentteja eri konsentraatitasoissa sisältävät seokset muodostavat useimmiten osin ylivoimaisen haasteen mille tahansa yksittäiselle analyysimenetelmälle. IR -spektrin karakteristisuus ja funktionaalisien tiedon selkeys yhdistettynä massaspekttrin tuottamaan tietoon molekyylin rakenneosista ja molekyylipainosta muodostavat tehokkaan kokonaisuuden vaikeidenkin rakenneanalyysien selvittämisessä. /33, 50, 84/

Energiadisersiivinen röntgenfluoresenssi (EDXRF)

EDXRF-menetelmässä voidaan radioisotoopin lähettämällä röntgensäteillä pommittaa näytteen atomeita, jolloin saadaan elektronit poistumaan ydintä lähinnä olevilta kuorilta. Syntyneet aukot täyttyvät välittömästi uloimmilta kuorilta tulevilla elektroneilla jolloin vapautuu kuorien välisen energiaeron suuruinen röntgenkvantti (fluoresenssisäteilyä). Eri säteilylajit nimetään kuvan 6 mukaisesti.



Kuva 6. Röntgenfluoresenssi.

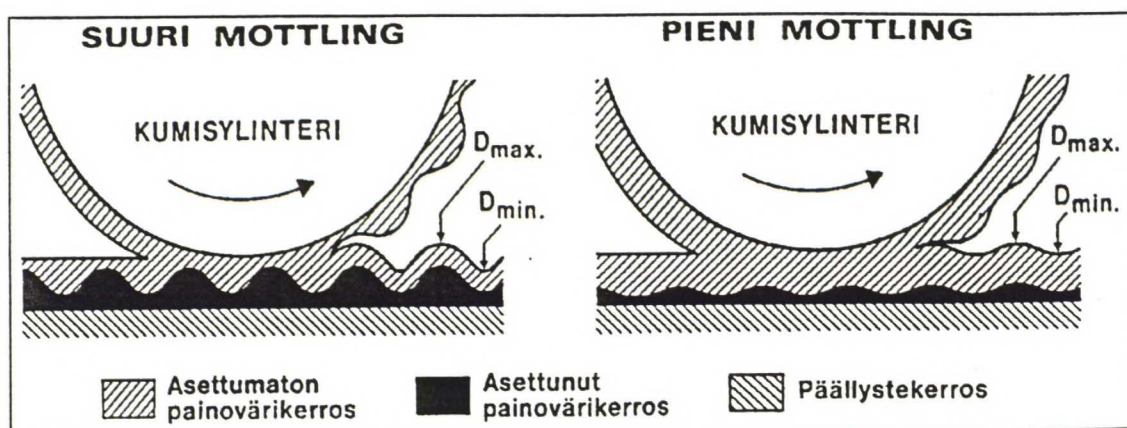
Kiinteän, nestemäisen tai jauhemaisen näytteen atomien lähettämät röntgenkvantit ilmaistaan Si(Li)-detektorilla, jossa ne muutetaan sähköisiksi pulsseiksi. Pulseja vahvistetaan ja muokataan, jonka jälkeen ne erotellaan energiansa mukaisesti ja talletetaan tätä energiaa vastaavaan muistipaikkaan, kanavaan. Näin muodostuu röntgenspektri, josta näytteen kvalitatiivinen analyysi voidaan suorittaa jo mittauksen aikana.

4 ARKKIOFFSETPAINOVÄRIEN VAIKUTUS PAINOJÄLJEN LAATUUN

4.1 Laikullisuus

Painojäljen laikullisuutta (mottling) pidetään eräänä tärkeimmistä painetun pinnan laadun ominaisuuksista. Koska painojäljen epätasaisuus on yleisin päällystettyjen pape-
reiden ja kartonkien laatuvi-
ka, koetaan laikullisuuden eliminointi tärkeäksi askeleeksi
paremman laatutason tavoittelussa.

Laikullisuudella tarkoitetaan täyspeitteisillä ja sävypinnoilla esiintyvää painojäljen tummuuden ja kiillon epätasaisuutta. Visuaalisesti laikullisuus havaitaan joko suuri-
taajuisena appelsiininkuorimaisena tummuuden vaihteluna, pienitaajuisena pilvimäise-
nä rakenteena tai laikut voivat sijaita yksittäisinä terävinä alueina.



Kuva 5. Painojäljen takaisinsiirtymälaiikullisuuden syntymekanismi. Laiikullisuuden määrä riippuu asettuneen ja asettumattoman värimäärän suhteesta painovärikerroksen halkaisuhetkellä. /29/

Laiikullisuus syntyy moniväripainatuksessa kahdella mekanismilla, joista käytetään nimityksiä takaisinsiirtymälaiikullisuus sekä märkähylkivyyslaiikullisuus. Takaisinsiirtymälaiikullisuus (kuva 5) syntyy, kun painokoneen ensimmäisissä yksiköissä painetut värit halkeavat epätasaisesti paperista viimeisten painoyksiköiden painokumeille. Painojäljen märkähylkivyyslaiikullisuutta esiintyy, jos paperin painamattomalle pinnalle levitetty kostutusvesi estää painoväriin tarttumisen päällysteen pintaan. /15, 29, 66/

Päällysteen ominaisuuksia pidetään metkittäväenä painojäljen laiikullisuuteen vaikuttavana tekijänä. Tutkimuspanostusta onkin kohdistettu runsaasti päällysteen rakenteen ja ominaisuuksien vaikutuksen selvittämiseksi painojäljen laiikullisuuden muodostuksessa. /28, 29, 38, 39, 47, 55, 63, 64, 66, 70/ Painetun pinnan laiikullisuus riippuu päällysteen ominaisuuksien ohella painoväristä, kostutusvedestä, painokoneen rakenteesta ja painatusolosuhteista.

4.1.1 Painoväriin vaikutus takaisinsiirtymälaiikullisuuteen

Painoväriin liuottimen absorboituminen päällysteen kapillaareihin riippuu absorptiovoimakkuuden lisäksi liuottimen liukoisuudesta sideaineeseen. Nopeasti asettuvilla väreillä on pieni liuotinretentio, jolloin liuotinkomponentti erkanee helposti sideaineesta. Epätasaisilla päällysteen rakenteilla johtaa painoväriin nopea asettuminen selviin eroihin asettuneen ja asettumattoman värikerroksen välillä, mikä moniväripainatuksessa havaitaan laiikullisuutena. /29/

Monissa tapauksissa voidaan painoväriin asettumisnopeutta hidastamalla vähentää takaisinsiirtymäaikallisuutta /12, 29, 54/. Asettumisnopeuden hidastaminen voi aiheuttaa arkkioffsetpainatuksessa painoväriin tahrivuutta luovutuspinossa sekä sävy muutoksia päällekkäispainatuksissa. Arkkikoneissa käytetään usein IR-kuivaimia, jotka nopeuttavat liuottimen haihtumista ja absorboitumista. Tämä mahdollistaa periaatteessa hitaammin asettuvien värien käyttämisen. Arkkipainatuksessa voidaan käyttää hitaasti asettuvien painovärien kanssa myös pulveria erottamaan arkit luovutuspinossa. Pulverin käyttö laskee painoväriin kiiltoa. /15, 29/

Värikerroksen paksuutta muuttamalla voidaan vaikuttaa painovärikerroksen asettumiseuroihin halkeamishetkellä. Värikerroksen paksuuden lisäys vaikuttaa negatiivisesti tahriniseen sekä yksityiskohtien ja värisävyjen toistoon rasteripisteen kasvun kautta.

Eräissä tapauksissa voidaan takaisinsiirtymäaikallisuutta ehkäistä muuttamalla painovärijärjestystä. Normaali painovärijärjestys 4-värikoneissa on musta-syaani-magenta-keltainen. Koska takaisinsiirtymäaikallisuutta esiintyy vain painokoneen ensimmäisillä painoyksiköillä, voidaan sinivoittoisissa kuva-aiheissa vaihtaa syaanin ja magentan paikkaa. Seurauksena on, että laikullisuus siirtyy punavoittoisiin sävyihin. Värijärjestyksen muuttaminen voi aiheuttaa sävy muutoksia päällekkäispainatuksissa. /12, 29, 54/

4.1.2 Laikullisuuden testaus koepainokoneella

Takaisinsiirtymäaikallisuutta voidaan testata koepainokoneilla, joilla voidaan simuloida tuotantopainatusta. Periaatteena testeissä on, että koepainokoneen ensimmäisessä yksikössä suoritetaan painatus ja tietyn aikaviiveen jälkeen värikerros halkaistaan toisessa yksikössä puhdasta kumikiekkoa vasten. Jälkimmäisessä yksikössä voidaan käyttää myös painoväriä, jolloin päällekkäispainatuksessa syntyvä laikullisuusarviointi on mahdollista. Laikullisuuden määrään voidaan laboratoriopainatuksissa vaikuttaa mm. painoväriin valinnalla sekä ensimmäisen ja toisen yksikön välisen aikaviiveen säädöllä. Moniväripainatusta voidaan simuloida halkaisemalla painovärikerros useita kertoja toisessa yksikössä. Yleisimmin laikullisuuspainatuksiin käytetään Prüfbau-koepainokonetta.

Periaatteena märkähylkivyyslaikullisuuden ennakkoinnissa laboratoriokoepainokoneella on, että päällysteen pinnalle levitetään vettä juuri ennen painatusta. Näytteen herkkyys märkähylkivyyslaikullisuuteen on suuri, jos painoväri tarttuu heikosti kostutetulle alueelle. Testiliuskasta voidaan densitometrisesti laskea märkähylkivuusarvo, mutta ulkonäöltään testiliuskan painojälki ei muistuta moniväripainatuksen laikullisuutta. Takaisinsiirtymälaikullisuuden määrittämisessä käytettävät menetelmät soveltuvat myös märkähylkivyyslaikullisuuden määrittämiseen, jos näyte kostutetaan välittömästi ennen painatusta. Ko. menetelmällä saadaan toistettua painatuksessa esiintyvä laikullinen painojälki /29/. Laboratoriomittakaavaiseen märkähylkivyydestiin on kohdistettu kritiikkiä. Laboratoriopainokoneella suoritettavien märkähylkivyydestien haittana on se, että painoväri on ns. purkkiväriä jonka ominaisuudet poikkeavat tuotanto-oloissa käytettävän värin ominaisuuksista. Puute on myös se, että väri ei ole emulgoituneessa muodossa ja että värin pinnalla ei ole sitoutumatonta vettä. Lisäongelman aiheuttaa se, että laboratoriopainatuksia ei voida rutiinimenettelynä suorittaa kuin kompakteille painopinnoille. /29, 47/

4.1.3 Laikullisuuden mittaus

Painojäljen epätasaisuutta voidaan arvioida arvostelijasidonnaisesti subjektiivisilla laatumitoilla tai fysikaalispohjaisilla objektiivisilla (kuva-analyysi) laatumitoilla. Painojäljen laikullisuuden määrittäminen kuva-analysaattorilla perustuu tasaisesti valaistusta painojäljestä otetun kuvan sävyjakauman mittaamiseen. Kuva-analysaattorin peruskoonpano sisältää näytepöydän, näytteen valaistusjärjestelmän, kameran ja tietokoneen kuvasignaalin käsittelyä ja laatulukujen laskentaa varten.

Tasaisella painojäljellä sävyjakauma on kapea ja epätasaisuuden voimistuessa sävyjakauma levenee. Epätasaisuuden voimakkuutta kuvaamaan käytetään jakauman hajontaa. Painojäljen epätasaisuus voidaan jakaa pieni- ja suurimittakaavaiseen vaihteluun. Pienimittakaavaisesta vaihtelusta käytetään nimitystä jyväsävy (eng. graininess) ja suurimittakaavaisesta laikullisuus (eng. mottling). Jyväsävy on kooltaan n. 0,2 - 2 mm ja laikullisuus n. 2 - 10 mm. Eri mittakaavaiset vaihtelut erotetaan kaistanpäästösuodatuksen perustuvalla kuva-analyysillä. Tunnuslukujen arvoihin vaikuttaa näytteen väri ja tummuus.

Eri väristen näytteiden kuvaus suoritetaan värisuotimien läpi. Mustan painojäljen kuvaamiseen ei käytetä suotimia. Vertailtavien näytteiden tummuuseron tulisi olla mahdollisimman pieni. Näytteen tummuuden kasvu edellyttää voimakkaampaa valaisua sävyerojen havaitsemiseksi. Valaisun voimakkuuden kasvattaminen puolestaan voi lisätä pohjan vaikutusta (opasiteetti) tunnusluvussa. /42, 53/

4.2 Kiilto

Painojäljen kiillon muodostuminen on riippuvainen painoalustan absorptio-ominaisuuksista ja sileydestä sekä painovärin fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Painovärin vaikutus kiiltoon perustuu siihen, että sen ominaiskiilto on suurempi kuin paperin ja että se täyttää painettavan pinnan epätasaisuuksia ja pienentää karheusprofiilin jyrkkyyttä. Mitä suurempi osa painoväristä jää absorboitumatta näytteeseen, sitä paremmin painoväri peittää painettavan pinnan epätasaisuudet.

Painovärin epätasaisuuksia peittävä vaikutus korostuu papereilla, joiden karheus on painovärikerroksen paksuuden suuruusluokkaa. Painovärin sideaineen tehtävänä on tasoittaa pigmenttipartikkelien väliset epätasaisuudet. Jos painovärin sideainetta absorboituu painettavan pinnan huokosrakenteeseen, voi seurauksena olla painokiillon aleneminen. Painovärin vaikutus painojäljen kiiltoon riippuu värin virtausominaisuuksien lisäksi värissä olevien partikkeleiden koosta ja kokojakaumasta sekä pigmentin kostuvuudesta värin valmistuksen aikana. /41, 46, 57, 59/

4.3 Muita painovärien vaikutusmahdollisuuksia

Painojäljen laikullisuutta pidetään kiillon ohella tärkeimpänä painetun pinnan laadun ominaisuutena. Muita arkkioffsetpainovärien vaikutusmahdollisuuksia (set-off, tinting, scumming, stripping ja painovärin kasautuminen) painojäljen laadun muodostumisen kannalta selvitetään seuraavassa lyhyesti.

Set-off tarkoittaa osittaista painovärin siirtymistä painetulta arkilta sitä seuraavan arkin taustapuolelle arkipinossa. Painoväristä johtuvana set-off voi muodostua, jos painovärin asettumisnopeus on alhainen tai värin tahmeus kasvaa voimakkaasti asettumisen aikana. Myös arkkioffsetpainovärien hapettumisreaktioon perustuva kuivumi-

nen voi aiheuttaa set-offia. Hapettumisreaktio on lämpöä vapauttava, joten arkipinos-
sa lämpötila voi nousta riittävän korkeaksi aiheuttamaan värifilmin pehmenemisen
sekä asettumisvaiheen aikana paperin huokosrakenteeseen absorboituneen liuotinja-
keen osittaisen takaisinsiirtymän lämmentyneeseen värifilmiin.

Kaikki painoväreistä johtuvat set-off-ongelmat ovat seurausta painovärin kanto-
ainevernissan liuottimen ja sideaineen yhteensopivuusepätasapainosta. Hidas asettu-
minen on seuraus liian suuresta affiniteetistä hartsin ja mineraaliöljyn välillä. Tätä
ongelmaa voidaan lieventää vaihtamalla liuotin heikomman liuotustehon jakeeseen tai
vaihtamalla hartsia siten, että hartsin ja liuottimen välinen affiniteetti pienenee. Myös
liuotinjakeen penetroituminen takaisin värifilmiin on mahdollista vain, jos side-
ainehartsilla on korkea jäännösaffiniteetti separoituneeseen liuotinhaasiin. Tällöin
yleensä liuotin sisältää pienenä pitoisuutena vahvaa liuotinta. Ongelman ratkaisuksi
suositellaan puhtaampien ja kiehumispistealueeltaan kapeampien liuotinjakeiden
käyttöä vernissan ja painovärin valmistuksessa. Jos värin ongelmana on tahmeuden
liian voimakas kasvu asettumisvaiheen aikana (kuva 3, käyrä b), on syytä vaihtaa
hartsia jakeeseen, jonka viskositeetti kasvaa nopeasti liuotinhaasin separoitua mutta
tahmeuden kasvu jää alhaiseksi. /46/

Tinting tarkoittaa painamattomaksi tarkoitettujen kuvapinnan värjäytymistä. Tinting
muodostuu siten, että osa pigmentistä yksin tai muiden painovärikomponenttien
kanssa liukenee tai emulgoituu kostutusveteen ja sitä kautta sävyttää ei-kuvapinnan.
Tinting-ongelma on yleensä seuraus siitä, että pigmenttiä ei valmistusvaiheessa ole
puhdistettu riittävän hyvin liukoisesta jakeesta tai se sisältää sideaineiden kanssa rea-
goidessaan vesiliukoisia saippuuita muodostavia reagenssejä. Vaihtamalla pigmentti
toiseen jakeeseen tai käyttämällä lisäaineita ongelmasta voidaan päästä eroon. /46/

Scumming tarkoittaa sitä, että painolevy siirtää väriä ei-painavaksi tarkoitetuilla pin-
noilla. Scummingin esiintyminen on yleistä mutta ongelmaksi se muodostuu vasta,
kun kuvattomien alueiden värittyneisyys tulee silmin havaittavaksi. Emulgoidun
painovärin fysikaalisilla ominaisuuksilla voi olla ratkaiseva vaikutus scummingin
syntyyn. Jos painovärin viskositeetti laskee voimakkaasti johtuen sekoituksesta tai
lämpötilan kasvusta, niin painoväriä voi siirtyä kostutusvesifilmiin päälle. /46/

Stripping muodostuu, kun painoväri ei siirry tasaisesti hierrintelojen pinnoille. Seu-
rauksena voi olla painolevyn kuvapintojen värifilmin oheneminen ja edelleen paino-

jäljen densiteetin aleneminen. Strippingin syntysyynä on usein epäsovelia tai kulunut hierrintelasto, mutta painoväristä johtuvana stripping voi syntyä siten, että painoväriin ja kostutusveden komponentit reagoivat keskenään muodostaen hydrofiilisiä sakkautumia hierrintelastolle. Hierrintelojen hydrofiilisyyden kasvaminen vaikeuttaa värinsiirtoa. /46/

Painoväriin kasautuminen (piling) muodostuu, kun painoväriä kerääntyy ylimäärin hierrinteloille, painolevyille tai -kumille. Välitön seuraus kasautumisesta on epätasainen värinsiirto vastaaville painopaperin kohdille. Kasautuman kasvaessa painojäljen laatu laskee ja ennenpitkää painolevy ja -kumi voivat vaurioitua johtuen kasautuman aiheuttamasta paineesta nipissä. /46/

Potentiaalisia kasautumisen syntymekanismeja on useita ja niiden toiminta voi olla kompleksisesti toisistaan riippuvaa. Painovärit, joiden tahmeus on korkea, ovat herkempiä aiheuttamaan kasautumia kuin alempitahmeuksiset värit. /63/

II KOKEELLINEN OSA

5 JOHDANTO KOKEELLISEEN OSAAN

Tässä koeohjelmassa on tavoitteena selvittää valittujen painopaperien kannalta kiinnostavien kaupallisten arkkioffsetpainovärien ominaisuuksien ja painojäljen epätasaisuuden välistä riippuvuutta. Painopapereiden ja -värien valinta perustui Metsä-Serla Oy:n tarpeiden mukaisesti. Arkkioffsetpainovärejä on koeohjelmassa seitsemän sarjaa kahdelta väritoimittajalta (kaupallisia, konventionaaliseen arkkioffsetpainatukseen soveltuvia värejä). Painopapereista on tarkempi selvitys luvussa 7. Koeohjelma on kolmivaiheinen;

- 1) painovärien fysikaalinen ja kemiallinen karakterointi
- 2) laboratoriomittakaavaiset koepainatukset
- 3) tuotantomittakaavaiset koepainatukset.

Painovärien fysikaalisella ja kemiallisella karakteroinnilla kerätyn tiedon perusteella poimitaan laboratoriomittakaavaista koepainatusta varten mielekkäitä värejä. Painoväreistä karakteroitiin seuraavia ominaisuuksia:

- tahmeus ajan ja nopeuden funktiona (Tack-O-Scope- laite, TKK Graafisen tekniikan laboratorio)
- viskositeetti, viskoelastisuus (Bohlin VOR- reometri, TKK Graafisen tekniikan laboratorio)
- kuivikemetallien kvalitatiivinen (EDXRF-menetelmä, Metsä-Serla Oy, Paperikemian ja -fysiikan laboratorio) ja kvantitatiivinen analyysi (AAS-menetelmä, Metsä-Serla Oy, Paperikemian ja -fysiikan laboratorio)
- liuotinretentio (Metsä-Serla Oy, Paperikemian ja -fysiikan laboratorio)
- sideaine- ja liuotinpitoisuuksien määrittäminen (Metsä-Serla Oy, Paperikemian ja -fysiikan laboratorio, Jyväskylän yliopisto Kemian laitos)
- painovärien vedenemulgoitavuuden määrittäminen (Metsä-Serla Oy, Paperikemian ja -fysiikan laboratorio, VTT Kemia)

Laboratoriomittakaavaiset koepainatukset suoritetaan Prüfbau-koepainolaitteella ja painatustulosten perusteella laaditaan koeohjelma tuotantomittakaavaista koepainatusta varten. Laboratoriomittakaavaisten painatusten lisäfunktiona oli Metsä-Serla Oy:n

Paperikemian ja -fysiikan laboratorioon hankitun Prüfbau-koepainolaitteen sisäänajo. Tässä työssä Prüfbau-painatuksilla on selvitetty koeohjelmaan valittujen painovärien asettumisnopeutta ja tahraavuutta sekä painojäljen värillisyyttä ja laikullisuutta. Asettumisnopeudella on tavoitteena selittää painojäljen laikullisuuseroja ja koeohjelmaan valittujen painopapereiden painettavuuseroja.

6 PAINOVÄRIEN FYSIKAALINEN JA KEMIALLINEN KARAKTEROINTI

Tässä työssä värisarjoihin viitataan numeroilla 1-7 ja osaväreihin tarvittaessa kirjaimilla K (musta), S (syaani), M (magenta) ja Y (keltainen). Värisarjat 1-3 ovat suomalaiselta väritoimittajalta ja värisarjat 4-7 keskieurooppalaiselta väritoimittajalta. Värisarjat 1 ja 5 ovat ns. kiiltovärejä. Värisarjoissa 2, 3 ja 4 on painotettu pika-asettumisominaisuuksia, värisarjassa 6 painojäljen hankauskestävyyttä ja värisarja 7 on ns. yleisvärisarja arkkioffsetpainatukseen.

6.1 Tahmeusmittaukset

Tahmeusmittaukset suoritettiin kuiville (=kostutusvedettömille) väreille Tack-O-Scope-telatahmeusmittalaitteella ajan ja nopeuden funktiona. Rinnakkaismittauksia suoritettiin kaksi. Rinnakkaismittausten tulosten ero oli n. 1 yksikkö. Mittausolosuhteet on esitetty taulukossa 4. Syaaniin osavärien ajan funktiona mitatut tahmeudet on esitetty kuvaajina kuvassa 7. Syaaniin osavärien nopeuden sekä muiden osavärien ajan ja nopeuden funktiona esitetyt tahmeuskuvaajat on esitetty liitteessä 1.

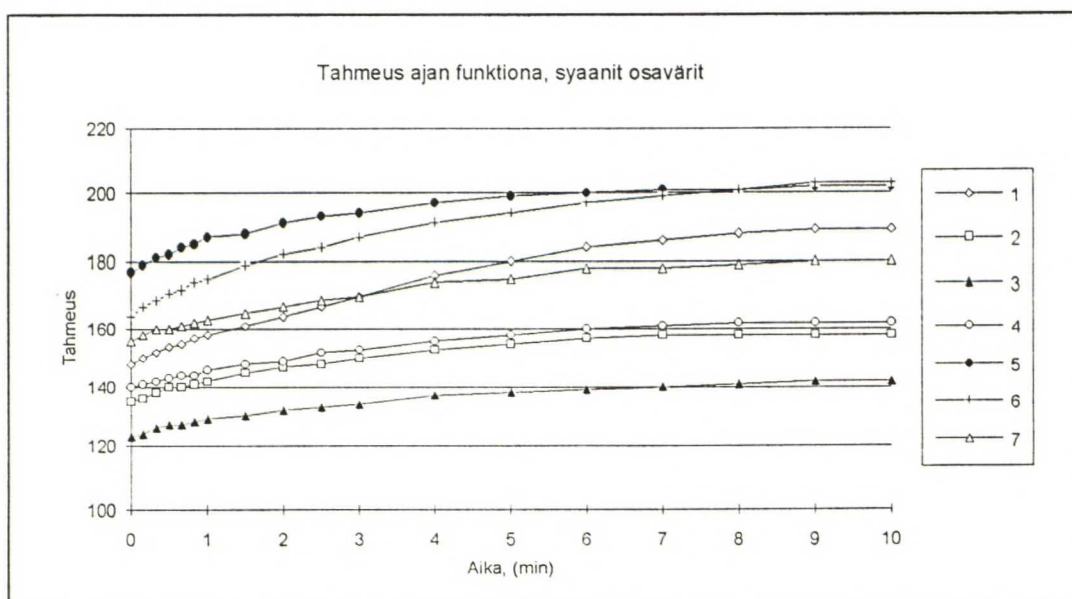
Taulukko 4. Tack-O-Scope-tahmeusmittausolosuhteet ajan ja nopeuden funktiona suoritetuille mittauksille.

	Ajan funktiona	Nopeuden funktiona
Lämpötila	23 °C	23 °C
Värikerroksen paksuus	3 µm	5 µm
Koestusnopeus	120 m/min	50 - 240 m/min
Koestusaika	10 min	30 s/ nopeusalue
Alkutasoitus	30 s, 50 m/min	45 s, 50 m/min

Värisarjoittain tarkasteltuna syaanit olivat värisarjoissa 1-3 tahmeimmat. Värisarjoissa 4-7 tahmeusjärjestys oli seuraavanlainen: keltainen (tahmein), musta F tai N, magenta, syaani, musta FW tai NW (vähiten tahmea). Syaania lukuunottamatta värisarjoissa 1-3 tahmeusjärjestys osaväreittäin oli toisistaan poikkeava.

Osaväreittäin jaoteltuna värisarja n:o 5 oli tahmein ja värisarja n:o 6 toiseksi tahmein kaikissa osaväreissä. Mustista, syaaneista (kuva 7) ja magentoista vähiten tahmeita olivat värit 3 ja 2. Keltaisista vähiten tahmeita olivat värit 1 ja 3. Trendi oli sama sekä ajan että nopeuden funktiona suoritetuille mittauksille.

Tahmeuden kehittyminen ajan ja nopeuden funktiona mitattaessa oli sama (kasvava) kaikilla muilla väreillä paitsi värisarjalla 4 ja värisarjan 1 mustalla, joilla ajan funktiona mitattaessa saavutettiin selvä tahmeusmaksimi mittauksen aikaskaalassa.



Kuva 7. Syaanien osavärien Tack-O-Scope- tahmeudet ajan funktiona.

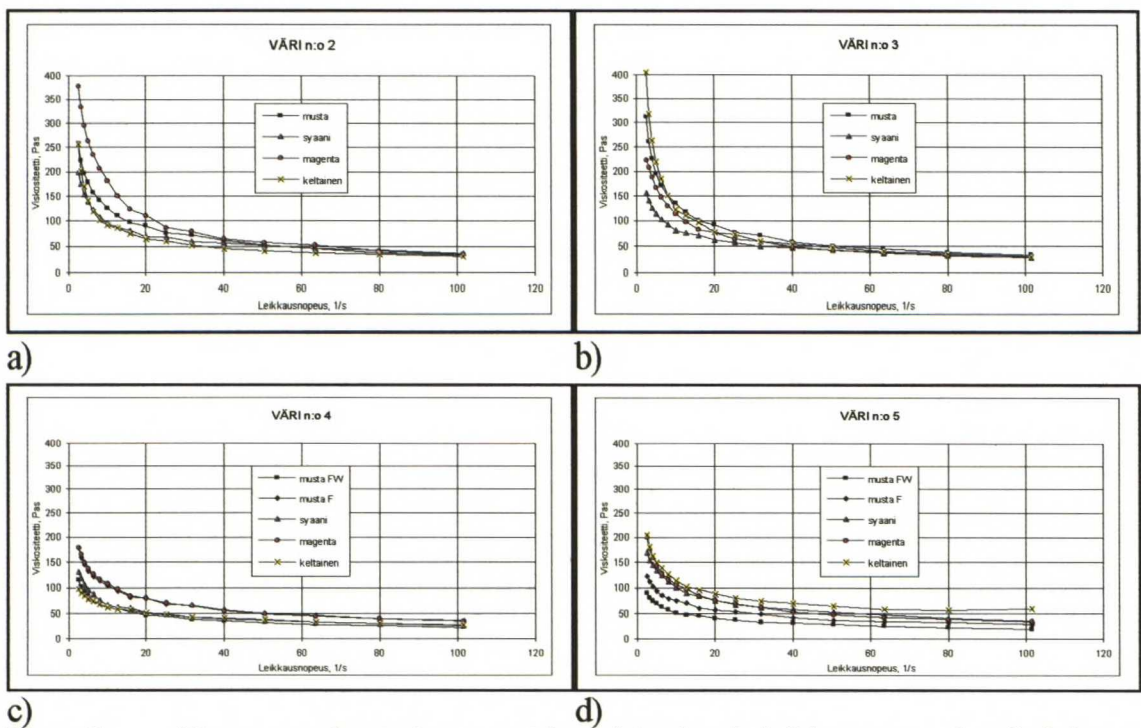
6.2 Viskositeettimittaus

Viskositeettimittaus suoritettiin neljälle värisarjalle (2,3,4,5) kahtena rinnakkaismäärityksenä Bohlin VOR-reometrillä. Mittausolosuhteet olivat seuraavanlaiset:

- lämpötila 25°C
- leikkausnopeusalue 2,5-102 s⁻¹
- jousivakio 315,146 g cm

- taso-kartiogeometria (halkaisija 30 mm, kartiokulma 1°)
- mittavälys 30 μm kartion kärjen kohdalla.

Viskositeettikuvaajat on esitetty leikkausnopeuden funktiona kuvissa 8 a-d. Muut värit paitsi värisarjan 5 keltainen kestivät valitun maksimileikkausnopeuden. Tutkittujen värien ja mitta-geometrian asettamista rajoituksista johtuen painokoneella nipissä esiintyviä suuria leikkausnopeuksia ei tässä mittauksessa saavutettu. Värisarjan 5 keltainen saavutti 63 s^{-1} leikkausnopeuden ja sen viskositeetti oli mitatuista väreistä korkein. Värisarjalla 5 sarjan sisäinen viskositeettivaihtelu oli suurin yli 20 l/s^{-1} leikkausnopeuksissa. Pienin ero sarjan sisäisissä viskositeeteissa oli värisarjalla 3 yli 20 s^{-1} leikkausnopeuksissa. Alle 20 s^{-1} leikkausnopeuksissa värisarjojen 4 ja 5 sarjan sisäiset viskositeettivaihtelut olivat merkittävästi pienemmät kuin värisarjojen 2 ja 3. Sarjojen väliset viskositeettierot pienenevät leikkausnopeuden kasvaessa.



Kuva 8. Kostutusvedettömien osavärien viskositeetit leikkausnopeuden funktiona. a) = väri n:o 2, b) = väri n:o 3, c) = väri n:o 4, d) = väri n:o 5.

6.3 Viskoelastisuusmittaus

Viskoelastisuusmittaukset suoritettiin neljälle värisarjalle (2, 3, 4, 5) kahtena rinnakkaismäärityksenä Bohlin VOR-reometrillä. Painovärien elastisesti lineaarisen käyttäy-

tymisen selvittämiseksi ja oskillointiajossa käytettävän värähtelyamplitudin selvittämiseksi tehtiin aluksi strain sweep-testi, jossa painoväriin kohdistetaan vakiotaaajuudella vaihtuva-amplitudinen värähtely. Mittausolosuhteet Strain sweep- testissä olivat seuraavat:

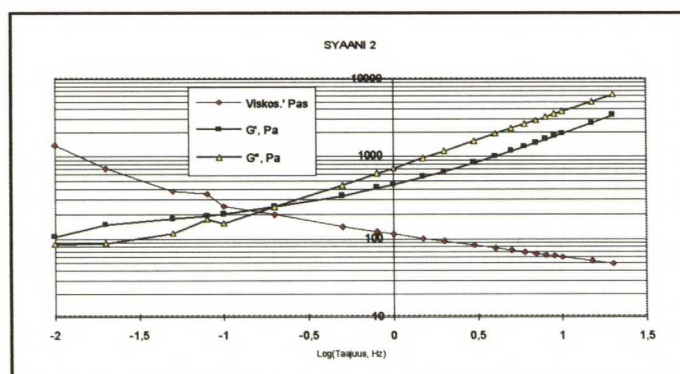
- lämpötila 25°C
- taajuus 5 Hz
- amplitudialue 0,00098-0,23057 mRad
- jousivakio 304,688 g cm
- taso-kartiogeometria (halkaisija 30 mm, kartiokulma 1°)
- mittavällys 30 µm kartion kärjen kohdalla.

Strain sweep- testin tulokset on esitetty liitteessä 2. Elastisesti lineaarisimmin käyttäytyviä olivat värisarjan n:o 2 keltainen, värisarjan n:o 5 syaani ja magenta sekä värisarjan n:o 4 mustat , magenta-ja keltainen. Elastisesti epälineaarisimmin käyttäytyviä olivat värisarjan n:o 2 syaani, värisarjan n:o 3 magenta ja värisarjan n:o 5 mustat.

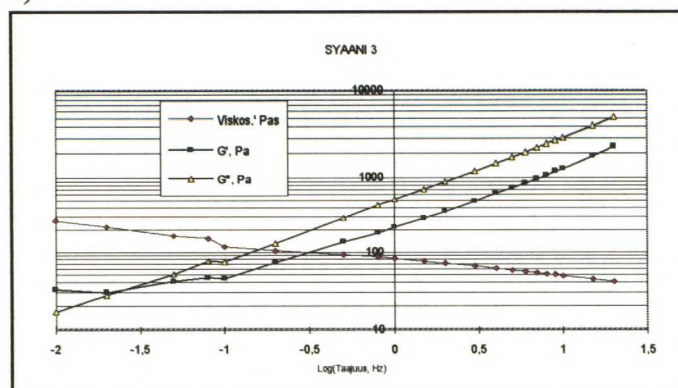
Oskillointitestillä tarkasteltiin painoväriin viskoelastisten ominaisuuksien kehittymistä värähtelytaajuuden funktiona muodonmuutosamplitudin ollessa vakio. Strain sweep-testin perusteella valittiin oskillointiajoihin muodonmuutosamplitudiksi 0,011 mRad. Mittausolosuhteet oskillointiajossa olivat seuraavat:

- lämpötila 25°C
- taajuusalue 0,01-20 Hz
- amplitudi 0,011 mRad
- jousivakio 304,688 g cm
- taso-kartiogeometria (halkaisija 30 mm, kartiokulma 1°)
- mittavällys 30 µm kartion kärjen kohdalla.

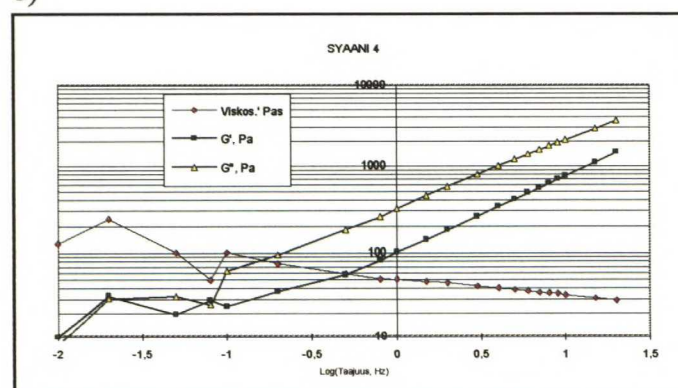
Syaanien osavärien viskoelastisuusmittaustulokset on esitetty kuvissa 9a-d ja muiden osavärien liitteessä 3. Tulosten hajonta pienillä taajuuksilla suoritetuissa mittauksissa oli suuri. Kaikissa mitatuissa värisarjoissa syaenin vaihekulma (vaihekulma = $\tan(G''/G')$); näyte käyttäytyy elastisesti, jos vaihekulma = 0° ja viskoottisesti jos vaihekulma = 90°, välillä 0°-90° käyttäytyminen on viskoelastista) oli suurin, mikä osoittaa syaanien osavärien olevan vähiten elastisia muihin osaväreihin verrattuna.



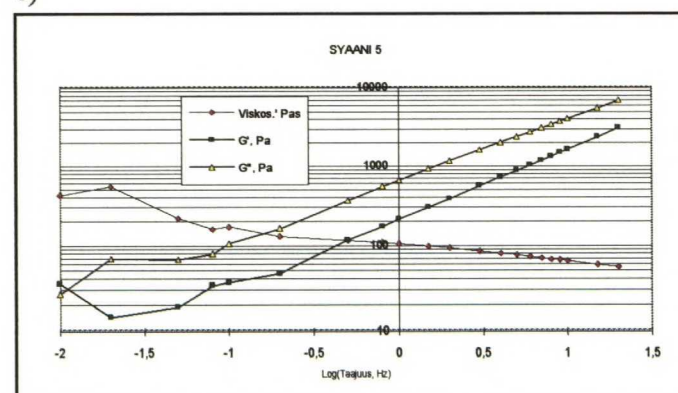
a)



b)



c)



d)

Kuva 9. Syaaniin osavärien dynaaminen viskositeetti, varastomoduli (G') ja häviömoduli (G'') väriin kohdistetun värähtelytaajuuden funktiona.

a) = syaani 2, b) = syaani 3, c) = syaani 4, d) = syaani 5.

Osaväreittäin suoritettu tarkastelu värisarjojen välillä osoitti, että värisarjan n:o 4 syyaanin, magentan ja keltaisen vaihekulmat olivat suurimmat verrattuna muiden värisarjojen vastaaviin väreihin. Vain värisarjan n:o 5 mustien vaihekulmat ovat suuremmat kuin värisarjan n:o 4 mustien, mutta on huomioitava se, että värisarjan n:o 5 mustat käyttäytyivät epälineaarisesti ja siten niiden viskoelastisten ominaisuuksien analysointi käytetyllä muodonmuutosamplitudilla saattaa olla harhaanjohtavaa.

Vertaamalla kuvia 9 a-d kuvaan 2 voidaan todeta, että mitattujen värien viskoelastinen käyttäytyminen mittauksen värähtelytaajuusalueella on Plateau- ja siirtymävyöhykkeiden määräämä. Alhaisilla värähtelytaajuuksilla värissä esiintyy molekyylien ja/tai dispergoitujen partikkeleiden muodostamien ketjujen törmäyksiä toisiinsa. Alhaisilla värähtelytaajuuksilla törmäysten voima ei kuitenkaan ole riittävä rikkomaan molekyyli- tai partikkelirakenteita, mutta se saa rakenteissa aikaan venymiä, jotka ehtivät palautua värähtelyn suunnanmuutoskohdissa. Venymien palautuminen näkyy suurempana elastisena komponenttina verrattuna viskoottiseen komponenttiin. Värähtelytaajuuden kasvaessa molekyyli- ja partikkelirakenteiden törmäysvoima kasvaa niin suureksi, että se ylittää rakenteiden sidosvoiman, jolloin rakenne murtuu. Rakenteiden murtuminen näkyy viskositeettikomponentin voimistumisena suhteessa elastiseen komponenttiin.

Tuotantotilanteessa painokoneella väriin kohdistuu värähtelyliikettä mm. hierrintelastossa, jossa osa teloista pyörimisliikkeen lisäksi värähtelee telan akselin suuntaisesti. Hierrintelojen alhaiset värähtelynopeudet tulevat kysymykseen lähinnä painokonetta ylös ja alas ajettaessa. Tuotantonopeuksilla painokoneen hierrintelojen värähtelyn voidaan ajatella aiheuttavan väriin niin suuria voimia, että värin viskoelastinen käyttäytyminen on siirtymävyöhykkeen määräämä ja värin molekyyli- ja partikkelirakenteiden murtuminen törmäyksissä tulee mahdolliseksi.

6.4 Kuivikemettallien kvalitatiivinen määrittäminen

Painovärien kuivikemettallit määritettiin kvalitatiivisesti energiadiispersiivisellä röntgenfluoresenssimenetelmällä (EDXRF) koeohjelmaan valituista painoväreistä. Kirjallisuuden perusteella arkkioffsetväritykset sisältävät kobolttia ja mangaania kuivikemettallei-

na. Koboltin ja mangaanin esiintyminen tutkituista väreistä vahvistettiin röntgenfluoresenssillä. Lisäksi röntgenfluoresenssimittauksessa löytyi kuparia, rautaa, titaania, kalsiumia, kaliumia, klooria ja rikkiä.

Kupari on ftalosyaniinin komponentti. Ftalosyaniinia käytetään syaanipigmenttinä sekä eräiden mustien pigmenttien sävytykseen. Kaliumferroferri- ja kaliumferriferrosyanidit ovat edullisia rautapitoisia sinisävyisiä pigmenttejä. Kalsium voi esiintyä täyteaineena (CaCO₃) sekä magentojen osavärien pigmentissä. Rikkiä voi joutua painoväriin liuottimen mukana kahta eri reittiä. Raakaöljy sisältää rikkiyhdisteitä, joista osa voi läpäistä tislaus- ja puhdistusprosessin. Rikkiyhdisteitä voi myös joutua liuottimeen, kun sen aromaattisen komponentin osuutta pienennetään rikkihappokäsittelyllä. Rikkiyhdisteet voivat aiheuttaa ei-toivottua tummumaa ja hajuhaittoja. Tyypillisissä arkkioffsetpainoväreissä klooria esiintyy keltaisissa pigmenteissä diklorobenzidiininä. Titaania käytetään eräissä väreissä värinsäätöaineena (TiO₂). /4, 46,68/

6.5 Kuivikemetallien kvantitatiivinen analyysi

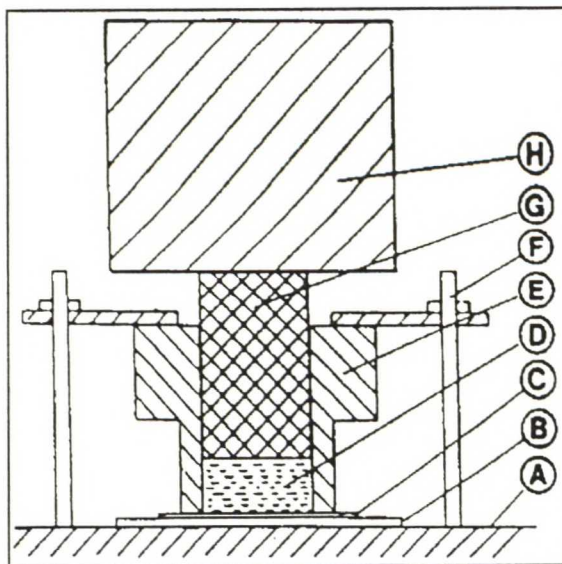
Painoväreistä määritettiin Co- ja Mn-pitoisuudet atomiabsorptiospektrometrillä menetelmällä (AAS). Analysoitavaksi valittiin neljä syaania (2S-5S) sekä yksi musta (3K). Tulokset on esitetty kahden rinnakkaismittauksen keskiarvona taulukossa 5.

Taulukko 5. Painovärien Co- ja Mn-pitoisuudet (mg/g).

Näyte	Co (mg/g)	Mn (mg/g)
2S	0,5	1,1
3S	0,4	1,0
4S	0,2	0,7
5S	0,3	0,9
3K	0,4	0,9

6.6 Liuotinretentiokoe

Painovärien liuottimenpidätyskykyä yritettiin mitata ÅA-GWR-laitteella (The Åbo Akademi Gravimetric Water Retention Meter). Laitteen rakenne on esitetty kuvassa 10. /75/



Kuva 10. ÅA-GWR-retentiomittalaitteen rakenne. /75/ (A) kumialusta, (B) imupaperi, (C) suodatin (Nuclepore), (D) näyte, (E) näytekuppi, (F) lukitussalpa, (G) teflonmäntä, (H) paino (käytetyn laitteen teflonmäntä ja paino oli korvattu ilmatiiviillä kannella ja säädettävällä painekompressorilla).

Koejärjestely on seuraavanlainen. Asetetaan punnittu imukartonki kumipäällysteiselle alustalle ja Nuclepore-suodatin imukartongin päälle. Seuraavaksi asetetaan näytekuppi suodattimen päälle ja lukitaan kiinnityssalvat. Laitetaan näyte (10 ml) kuppiin, kansi päälle, paineventtiili auki ja kello käyntiin (10 min). 10 minuutin kuluttua imukartonki punnitaan, ja lasketaan liuotinretention arvo:

$$LR = m/A$$

kaava (10)

LR = liuotinretentio (g/m²)

m = kartonkiin imeytynyt liuotinmäärä (g)

A = kupin pinta-ala (m²).

Laite on alunperin suunniteltu käytettäväksi päällystyspастоjen vesiretention määrittämiseen ja säädettävä paine (max. 0,6 Bar) sen mukaisesti. Analysoitavat painovärit olivat niin tahmeita ja viskoottisia, että injektointaessa näytekuoppiin niiden pinta jäi epätasaiseksi. Käytettävissä oleva paine ei myöskään tasoittanut näytepintaa, josta seurasi mittaushajonnan kasvu liian suureksi luotettavan keskiarvon laskemiseksi.

6.7 Sideaine- ja liuotinpitoisuuksien määrittäminen

Painovärien sideainefraktion pellavaöljyosuus analysoitiin kaasukromatografisesti eroteltuna massaspektrometrillä. Kaasukromatografista erottelua varten painovärinäytteille tehtiin alkalinen hydrolyysi 0,4 M KOH-liuoksella etanolissa. Analysoitavaksi valittiin värisarjojen 2-5 keltaiset ja syaanit. Referenssiksi hydrolysoitiin apteekista ostettu pellavaöljy sekä painoväritoimittajalta saatu puhdas pellavaöljykomponentti. Pellavaöljypitoisuudet, % painoväristä, on esitetty taulukossa 6. Painovärit voivat pellavaöljyn lisäksi sisältää muita öljyjä sekä hartseja, jotka eivät näy tässä määrittämisessä.

Painovärien mineraaliöljypitoisuus määritettiin kaasukromatografisesti (KCL:n menetelmä) värisarjojen 2-5 syyaaneista. Mineraaliöljypitoisuus painoprosentteina kahden rinnakkaismäärittäyksen keskiarvona on esitetty taulukossa 6. Mineraaliöljypitoisuusmäärittämisessä käytettiin referenssinä painoväri valmistajalta saatua mineraaliöljyä. Referenssiöljy oli pääosin parafiinista. Viime vuosina on etenkin terveystieteen vuoksi ollut suuntauksena aromaattisten tisleiden korvaaminen nolla-aromaattisilla.

Tahmeudeltaan korkeimman (5S) ja matalimman (3S) syyaanin pellavaöljy- ja mineraaliöljypitoisuudet ovat loogisia kyseisten värien tahmeuskäyttäytymistä ajatellen. Pellavaöljyn vaikutus on tahmeutta kasvattava ja mineraaliöljyn vaikutus on tahmeutta laskeva. On muistettava kuitenkin se, että värin tahmeuteen vaikuttaa olennaisesti myös kovan sideainehartsin pitoisuus, jota ei tässä työssä määritetty. Lisäksi tahmeuteen voidaan vaikuttaa väriin lisättävillä tahmeudensäätöaineilla. Voidaan kuitenkin päätellä, että mitä suurempi on värin pellavaöljy- ja mineraaliöljypitoisuuksien summa ja mitä suurempi on samanaikaisesti niiden keskinäinen pitoisuusero sitä vähemmän jää tilaa muille kemikaaleille selittää värin tahmeutta.

Taulukko 6. Painovärien pellava- ja mineraaliöljypitoisuus, % painoväristä.

	Pellavaöljy p-%	Mineraaliöljy p-%
2S	16	19
2Y	21	
3S	10	26
3Y	16	
4S	12	25
4Y	15	
5S	30	12
5Y	30	

6.8 Termoanalyysi

Termoanalyysi suoritettiin värien n:o 3 ja 5 syyaaneille. Termogravimetrisesti mitattiin näytteen painonalenema ilma-atmosfäärissä (50-60 ml/min) lämpötilavälillä 20-700 °C lämmitysnopeuden ollessa 10 °C/min. (Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos). Painonalenema oli kolmivaiheinen. Väriä 3S tapahtuu ensimmäisessä vaiheessa väriä 5S nopeampi painon pudotus. Tämä viittaa kevyempien hiilivetyjen runsaampaan osuuteen väriä 3S. Pääasiassa tämä painon menetys on liuottimen haihtumisen ja johtuvaa. Painon menetys on n. 30 p-% väriä 3S ja 20 p-% väriä 5S. Määrät ovat suuremmat kuin liuotainainepitoisuusmäärityksessä saadut. Erot voivat johtua siitä, että lämpötilan funktiona tisleen mukana poistuu jotain muuta komponenttia. Ilmassa kaikki orgaaninen aines palaa ja jäännöksenä on metallioksideja. Väriä 3S jäännös on 3,4 p-% ja väriä 5S 3,9 p-%.

DSC:llä (Differential Scanning Calorimeter) tehtiin mittaukset sekä ilma- että typpi-atmosfäärissä 10 °C/min ja lisäksi ilma-atmosfäärissä 2 °C/min. Ilmassa mitattuna DSC-käyrissä näkyy näytteen kovettuminen toisen kertaluvun tapahtumana. Typessä mitatuissa käyrissä vastaavaa muutosta ei näy. Taulukossa 7 on esitetty ilman vaikutuksesta tapahtuvaa kovettumista kuvaava kovettumislämpötila (T_g [°C]) eri lämmitysnopeuksilla.

Taulukko 7. Syaaniin 3 ja 5 DSC- tulokset. Mittaukset suoritettu ilma-atmosfääris- sä.

	3S		5S	
dq/dt (°C/min)	2	10	2	10
m (mg)	4,578	3,462	5,156	4,960
Tg (°C)	116,8	138,1	131,9	174,3
ΔCp (J/g°C)	-6,3	-1,8	-7,5	-2,1
Onset (°C)	115,9	135,9	131,2	172,2
End (°C)	117,7	140,2	132,7	176,4

dq/dt = lämmitysnopeus, m = näytteen massa, Tg = kovettumislämpötila (lasitransi- tiolämpötila), ΔCp = ominaislämmön muutos kovettumisessa, Onset = kovettumisen alkamislämpötila, End = kovettumisen loppulämpötila.

Kovettumislämpötila kasvaa, jos lämmitysnopeutta tai näytemäärää kasvatetaan. Toisin sanoen vakiolämmitysnopeudella ja -näytemäärällä kovettumislämpötilaero kuvaa näytteissä olevien hapettumalla kuivuvien komponenttien pitoisuuseroja. /87/ DSC-mittauksen mukaan väri 3S sisältää vähemmän hapettumalla kuivuvaa kom- ponenttia kuin väri 5S. Pellavaöljy on hapettumalla kuivuva ja sen pitoisuus side- ainehydrolyysin mukaan on pienempi värissä 3S kuin värissä 5S. Tulos ei ole ristirii- dassa termoaalyysin kanssa.

Taulukossa 7 esitetyt DSC-tulokset ovat suuntaa antavia ja lisätarkastelua tarvitaan:

- näytteen massan vaikutuksesta
- näytteen muodon (pinta-alan) vaikutuksesta
- lämmitysnopeuden vaikutuksesta
- näytteen koostumuksen vaikutuksesta
- mittaustarkkuudesta (toistettavuus).

6.9 Painoväriin vedenemulgointikyvyn määrittäminen

Painoväriin vedenemulgointikykyä määritettiin kahdella sauvasekoitusmenetelmällä. Koeolosuhteet on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Vesi/väri- emulsiokokeiden mittausolosuhteet.

		oma koe	Duke-testi
värimäärä	g	50	50
tarjottu vesimäärä	g	50	50
vispilöiden määrä	kpl	1	2
näyteastian alusta		kiinteä	pyörivä
sekoitusnopeus	rpm	6800	100
sekoitusjaksojen määrä	kpl	1	10
sekoitusjakson kesto	min	5	1

Oma koe tehtiin syyaaneille sarjoista 3, 4, 5 ja 7 kahtena rinnakkaismäärittäytksenä ja Surlandin menetelmään perustuva Duke-testi (VTT kemia) syyaaneille sarjoista 3 ja 5. Kostutusvesikoostumus molemmissa testeissä oli sama (vesijohtovedessä 10% IPA ja 2% Blau VP 546- lisäaine). Oman kokeen tarkoitus oli ensisijaisesti aikaansaada vesi/väri -emulsio koepainatusta varten siten, että emulgoinnin ja painatuksen välinen viive olisi mahdollisimman lyhyt. Toiseksi haluttiin kokeilla suurempia sekoitusnopeuksia emulgoinnissa, koska kirjallisuudessa oli kohdistettu kritiikkiä Surlandin menetelmän alhaisia sekoitusnopeuksia kohtaan.

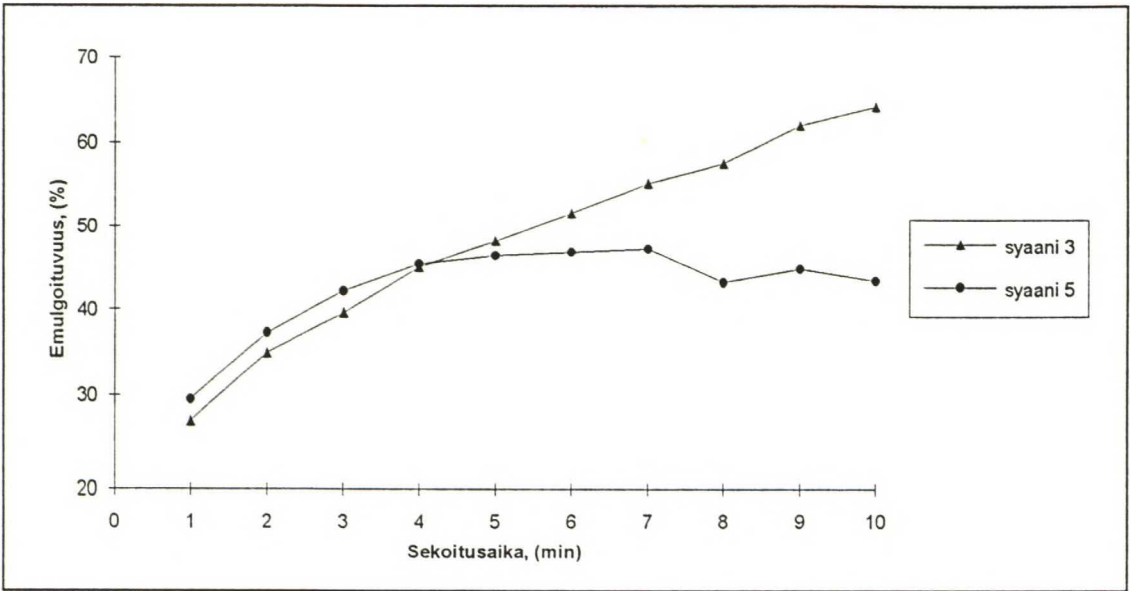
Oman kokeen emulgointitulokset on esitetty painoprosentteina (% emulgoitunutta vettä painoväriissä) taulukossa 9. Rinnakkaismittausten tulosten ero oli n. ± 1%-yksikkö.

Taulukko 9. Syaaniin osavärien emulgoiman kostutusveden määrä (%). "Omakoe"

väri	emulgoituvuus (%)
3	53
4	64
5	52
7	63

Omassa kokeessa syyaanin n:o 5 dekantoitu kostutusvesijäämä värjäytyi punertavan violetiksi. Syaaniin n:o 3, 4 ja 7 kostutusvesijäämät olivat värittömiä. Väriin aiheuttajan analysoimiseksi oma koe uusittiin syyaaneille 3 ja 5 käyttäen kostutusvetenä 10% IPA-lisäystä vesijohtovedessä. Jättämällä pois lisäaine haluttiin varmistaa se, ettei analyysi häiriintyisi lisäaineen sisältämien kemikaalien vuoksi. Ilman lisäainetta vedenemulgoituvuus oli n. 5 %- yksikköä suurempaa verrattuna lisäainepitoiseen

kostutusveteen molemmilla väreillä mutta värin 5 dekantoitu kostutusvesi oli samalla tavoin värjäytynyt kuin esikokeissa, värin 3 kostutusvesi sen sijaan pysyi kirkkaana.



Kuva 11. Duke- testillä mitattu painovärien kostutusveden emulgoivuus.

Dekantoiduille kostutusvesille tehty energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssimittaus osoitti kostutusvesien sisältävän kalsium- ioneja. Tyypillinen offsetkostutusvesien ongelma on veden kovuus, jonka aiheuttaa veden sisältämät Ca- ja Mg- ionit. Sen selvittämiseksi, voisiko vesijohtoveden kovuus olla syynä syaanissa n:o 5 havaittuun komponenttien siirtymiseen kostutusveteen, määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti Ca- ja Mg- ionipitoisuudet vesijohtovedestä (taulukko 10). Vesijohtoveden Ca- ja Mg-ionipitoisuudet olivat niin pienet, ettei niillä ole merkitystä. Vesi/väri-emulsioidista dekantoiduista vesinäytteistä sen sijaan löytyi vesijohtoveteen verrattuna merkittävästi enemmän Mg- ionia sekä värin 3S jäämävedestä lisäksi Ca- ionia.

Taulukko 10. Vesi/väri- emulsiosta dekantoidun jäämäveden ja vesijohtoveden Ca- ja Mg- ionipitoisuudet (mg/l) sekä puhtaan painovärien vastaavat ionipitoisuudet (mg/g).

	kostutusvesi		puhdas painoväri	
	Ca mg/l	Mg mg/l	Ca mg/g	Mg mg/g
syaani n:o 3	38	100	2,8	0,3
syaani n:o 5	4	600	0,2	4
vesijohtovesi	3	1		

Syaanin osaväriin Ca-pitoisuus voidaan perustella kalsiumkarbonaatilla (CaCO_3), jota käytetään painoväreissä täyteaineena. Magnesiumin käytölle löytyi kirjallisuudesta /46/ kaksi vaihtoehtoa. Painoväriin voidaan lisätä talkkia parantamaan värin virtausominaisuuksia ja hankauskestävyyttä. Talkki on magnesiumsilikaattia. Toisaalta magnesiumsulfaattia voidaan lisätä painoväriin sitomaan kaseiinipäälystetyistä pape-reista kostutusveteen liuennutta kaseiinia. Kostutusveteen joutuva vapaa kaseiini voi herkistää ei-kuvapinnat ja siten aiheuttaa scumming-ongelman. Nykyaikaisessa pape-rin päälystyksessä kaseiinin käyttö lienee harvinaista, joten MgSO_4 -lisäykselle painoväriin ei pitäisi olla tarvetta.

Keskustelu painoväritoimittajan /51/ kanssa toi esille kaksi lisämahdollisuutta mag-nesiumin esiintymiselle. Kuvan 1a syaani pigmentti sisältää metallikomponenttina ainoastaan kuparia mutta painoväripigmentin puhdistusprosessissa voi pigmentin sekaan jäädä epäpuhtautena myös muita metalliyhdisteitä. Toisaalta arvioitiin mag-nesiumin mahdollisuutta esiintyä kuivikekatalysaattorina. Jälkimmäistä vaihtoehtoa pidettiin epätodennäköisenä, mikä on loogista ottaen huomioon kuivikekatalysaattoril-le asetettu vaatimus esiintyä useammalla kuin yhdellä hapetusluvulla. Magnesium kuuluu maa-alkalimetallien ryhmään, jotka esiintyvät yhdisteissään hapetusluvulla II /2/.

Syaaneille n:o 3 ja 5 teetetty Duke-testi tukee oman kokeen tuloksia värin n:o 5 kos-tutusveden värjäytymisen suhteen. Duke-testin tulokset (kuva 13) osoittavat värinäyt-teiden emulgoivan koestuksen alussa lähes samoin, mutta koestuksen loppupuolella syaani n:o 5 ei pysty emulgoimaan kostutusvettä enempää. Tällöin aletaan olla lähellä tilannetta, jolloin värin rakenne rikkoutuu ja sen komponentteja siirtyy kostutusveden sekaan aiheuttaen veden värjäytymistä. Syaanin n:o 5 käyrä vastaa kuvassa 4 esitetyn käyrän F muotoa, jonka mukaan käyttäytyvä väri voi asettua heikosti, vesimarkkeera-ta ja palstautua. Syaanilla n:o 3 puolestaan voi esiintyä ongelmia painojäljen tum-muuden säädössä (katso kuva 4, käyrä B).

7 LABORATORIOMITTAKAAVAISET KOEPAINATUKSET

7.1 Yleistä

Laboratoriokoepainatukset suoritettiin Prüfbau -koepainokoneella. Taulukkoon 11 on koottu eräitä peruseroja konventionaalisen arkkioffsetpainatuksen ja Prüfbau -koepainatuksen välillä.

Konventionaalisisessa arkkioffsetpainoprosessissa värinsiirto painolevyltä paperille tapahtuu ilman painolevyllä esiintyviä korkeuseroja. Offsetpainotekniikassa on periaatteena painolevyn tasopinnan jakaminen painavaan ja edellistä pintaenergialtaan korkeampaan ei-painavaan pintaan levyn ominaisuuksia säätämällä. Ei-painava (hydrofiilinen) pinta kostuu helposti kaikilla nesteillä, kun taas painavan (hydrofobinen) pinnan kostuttamiseen tarvitaan neste, jolla on pieni pintajännitys. Ei-painavien pintojen pitämiseksi vapaana painoväristä painolevyllä levitetään ns. kostutusvesi. Painolevyllä kuvakohdille tarttunut painoväri ja ei-kuvakohdille tarttunut kostutusvesi siirretään siirtosylinterin välityksellä paperille.

Prüfbau-painatuksessa ei ole painolevyä, vaan painoväriin siirto paperille suoritetaan painokiekon avulla. Prüfbau-painokiekko vastaa arkkioffsetpainatuksen siirtosylinteriä.

Prüfbau -painatuksen puuttuva alkumakulatuuri on toisaalta etu materiaalitarvetta pienentävänä tekijänä. Toisaalta painatusolosuhteet on saatava toivotuiksi ennen ensimmäistä painatusta. Peittopintana painaminen ilman rasteria on tavallaan näytteen päällystämistä painovärillä. Kostutusveden siirto paperille ennen painatusta korostaa kostutusveden ja paperin välisiä vuorovaikutuksia. Kuivaoffsetvärejä tutkittaessa mahdollisuus painaa ilman kostutusvettä on eduksi. Pääsääntöisesti koepainokoneen käyttäminen on helpompaa, nopeampaa ja edullisempaa kuin tuotantopainokoneen.

Taulukko 11. Tuotantomittakaavaisen ja laboratoriokoepainokoneen välinen vertailu.

Arkkioffsetpainokone	Prüfbau- koepainokone
alkumakulatuuri satoja arkkeja	ei alkumakulatuuria
rasteripainatus	peittopinta
kostutusvesi painolevyiltä värin mukana	kostutusvesi paperille ennen painatusta
kostutusvesi aina mukana	painatus ilman kostutusvettä mahdollinen
soveltuu moniväripainatukseen	käytännöllisesti max. 2 väriä
tuotannon lisäksi koepainatukset mahdollisia	vain koepainatukset mahdollisia
"vaikea ja kallis" käyttää	"helppokäyttöinen, edullinen"

7.2 Koeohjelmaan valitut painopaperit

Tässä työssä käytettiin painopaperina koepainatuksissa neljää paperilaatua. Paperit ovat 1-3 kertaa päällystettyjä. Paperit A ja B on kiiltokalanteroitu ja paperit C ja D mattakalanteroitu. Paperien valinta perustui Metsä-Serla Oy:n tarpeiden mukaisesti. Paperien ominaisuudet on esitetty taulukossa 12 ja mittausstandardit tai suoritustavat on esitetty liitteessä 5. Jos mittaus on mahdollinen erikseen paperin viira- ja huopa-puolelle, se on suoritettu sille puolelle, jolle painatukset tehdään.

Taulukko 12. Koeohjelmaan valittujen painopaperien ominaisuudet.

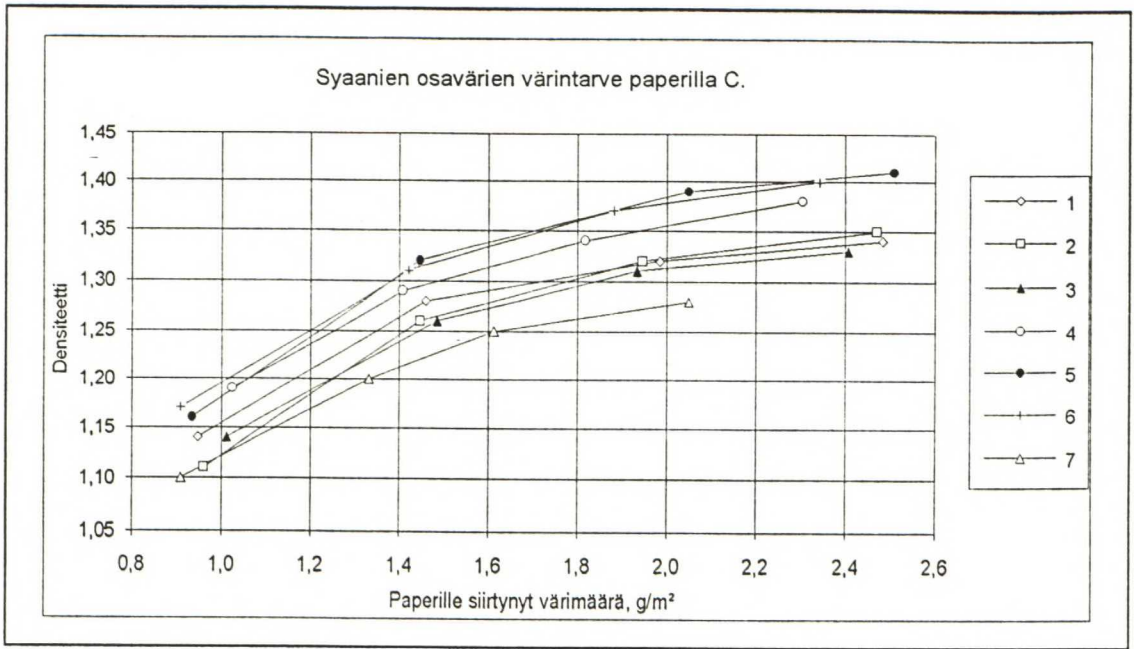
		A	B	C	D
Neliöpaino	g/m ²	132,9	131,6	132,2	102,2
Formaatio - hajonta	g/m ²	2,8	2,7	2,5	4,2
Formaatio - norm. haj.	sqrt(g/m)	0,24	0,24	0,22	0,42
Kiilto	%	80	75	42	28
PPS10-karheus	µm	0,65	0,90	1,35	3,00
Bendtsen-karheus	ml/min	4	7	6	63
Bendtsen-huokoisuus	ml/min	18	16	19	19
Palstautumislujuus	J/m ²	326	570	338	429
ISO-vaaleus		85,0	86,0	87,0	88,0
Opasiteetti		95,0	96,5	95,5	94,0
Pintaenergia	mJ/m ²	51,1	43,2	51,6	45,2
Suhteellinen poolisuus	%	16,8	8,1	14,7	4,2
Huokostilavuus	cm ³ /g	0,17	0,21	0,26	0,31

7.3 Värillisyys

7.3.1 Värintarve ja kiilto

Värintarve- ja painojäljen kiiltomäärittystä varten suoritettiin painatus syaaneilla osaväreillä ilman kostutusvettä neljässä värimäärätasossa kasvavalla värimäärällä koeohjelmaan valituille papereille. Värimäärätasot valittiin siten, että pienimmällä värimäärällä painetun näytteen painojäljen densiteetti jää alle 1,2 ja suurimmalla värimäärällä painetun näytteen densiteetti ylittää arvon 1,2. Painatukset suoritettiin Prüfbau-koepainokoneella. Painotelana oli kumikiekko ja koneasetuksina nopeus 1 m/s sekä linjapaine 800 N (=20 kN/m, kun kiekon leveys on 4 cm). Linjapaine vastaa tuotanto-olosuhteita, nopeus sen sijaan on alle tuotantonopeuksien (n. 0,4-kertainen) /29/.

Painetuista, vähintään 8 tuntia kuivuneista liuskoista mitattiin densiteetti Macbeth RD 918- densitometrillä ja kiilto Hunterlab D48-7- kiiltomittarilla. Densiteettimittauksen mittausero oli 45/0° ja kiiltomittauksen 75/75°. Kunkin näytteen densiteetti laskettiin kymmenen mittauksen keskiarvona ja kiilto viiden mittauksen keskiarvona. Mittaushajonta densiteettimittauksessa oli n. 0,02 yksikköä ja kiiltomittauksessa n. 1,4 yksikköä. Kuvassa 12 on esitetty syaanien osavärien värintarve (densiteetti paperille siirtyneen värimäärän funktiona) paperilla C. Värintarvekäyristä määritettiin tavoite-densiteettiä 1,2 vastaava peitteisen pinnan värintarve. Taulukossa 13 on esitetty syaanien osavärien tavoitedensiteettiä vastaavat värintarpeet koeohjelmaan valituille papereille.



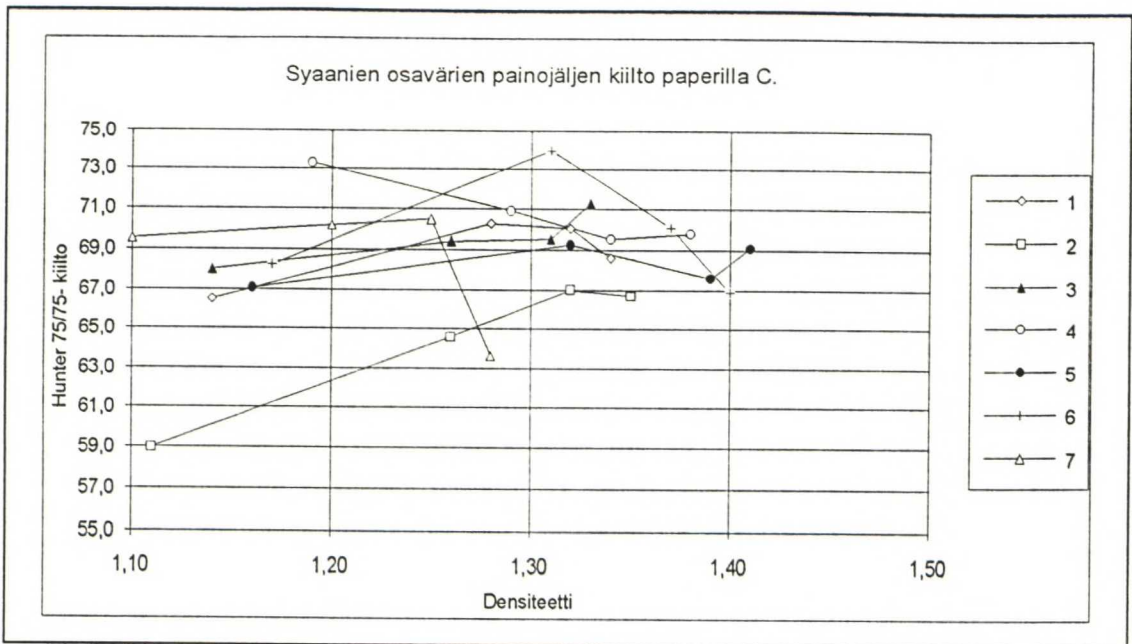
Kuva 12. Syaaniin osavärien (1-7) densiteettikuvaajat paperille siirtyneen värimäärän funktiona.

Taulukko 13. Syaaniin osavärien (1-7) värintarpeet g/m² tavoitedensiteettiin 1,2 papereilla A-D.

	A	B	C	D
1	1,19	1,22	1,17	1,36
2	1,40	1,57	1,25	1,40
3	1,31	1,38	1,25	1,46
4	1,30	1,32	1,06	1,29
5	1,09	1,17	1,06	1,25
6	1,07	1,13	1,02	1,23
7	1,49	1,40	1,33	1,42

Painovärien välisissä värintarpeissa on merkitseviä eroja. Trendinä on värintarpeen laskeminen värin tahmeuden ja pellavaöljypitoisuuden funktiona sekä kasvaminen värin mineraaliöljypitoisuuden funktiona.

Kuvassa 13 on esitetty syaaniin osavärien (1-7) kiilto densiteetin funktiona ja taulukkoon 14 on koottu syaaniin osavärien painojäljen kiillot tavoitedensiteettiin 1,2 määritettynä papereille A-D.



Kuva 13 . Syaaniin osavärien (1-7) kiilto densiteetin funktiona paperilla C.

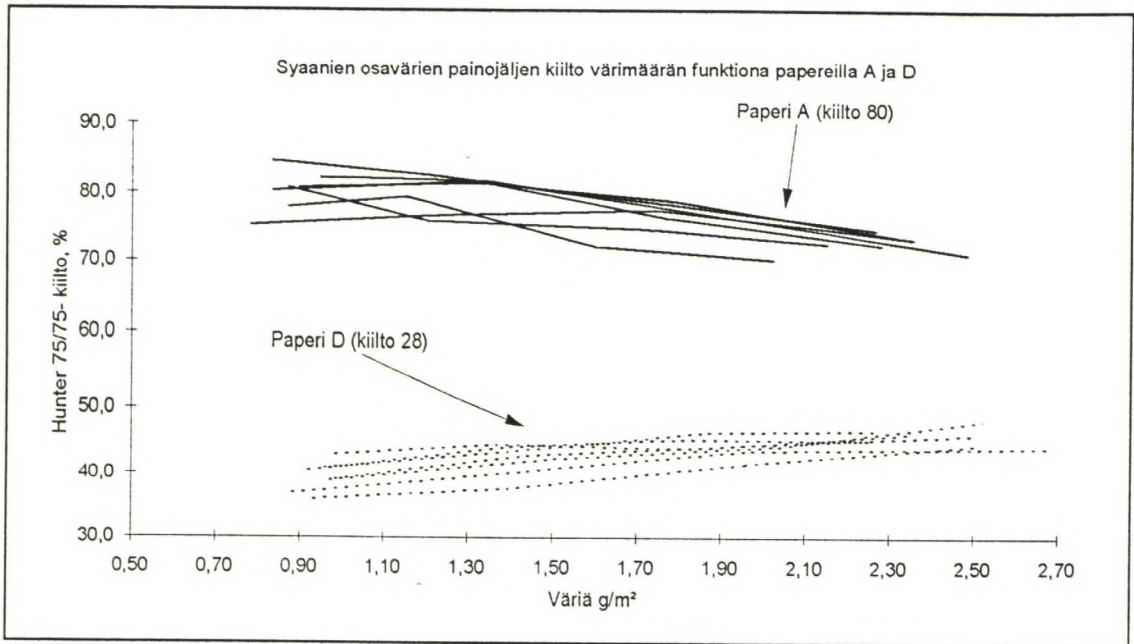
Taulukko 14. Syaaniin osavärien (1-7) painojäljen Hunter 75/75- kiilto papereilla A-D tavoitedensiteettiin 1,2 määritettynä.

	A	B	C	D
1	81	80	68	42
2	77	75	62	38
3	81	80	69	42
4	76	80	73	43
5	82	81	68	39
6	83	84	70	44
7	74	80	70	45

Painovärien välillä esiintyi painojäljen kiiltoeroja. Niitä ei voida selittää (kuva 13) värin tahmeuden, pellavaöljypitoisuuden, mineraaliöljypitoisuuden tai pellavaöljy/mineraaliöljy- pitoisuussuhteen avulla. Mainituilta ominaisuuksiltaan eniten poikkeavien värien (3 ja 5) painojälkien kiillot eivät poikkea merkittävästi toisistaan, kun tarkastelu suoritetaan samalle painopaperille painetuista näytteistä.

Painopaperien välillä painojälkien kiiltoerot sensijaan olivat merkittäviä. Voidaan todeta, että painojäljen kiilto on sitä korkeampi mitä korkeampi on paperin kiilto. Toisaalta voidaan todeta, että paperin kiiltoa merkittävästi korkeampi painojäljen kiilto on mahdollista saavuttaa sitä helpommin mitä alhaisempi on paperin kiilto

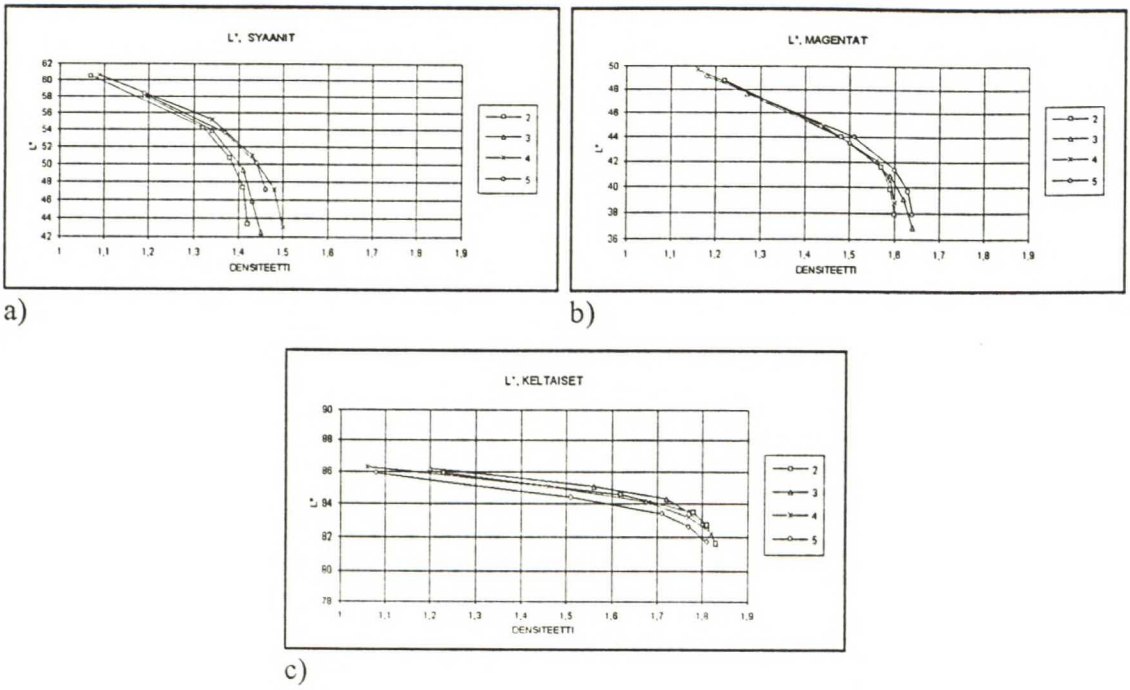
(kuva 14). Korkeakiiltoisilla papereilla painojäljen kiilto voi olla jopa alhaisempi kuin pohjapaperin kiilto. Tulos ei ole ristiriidassa kirjallisuuden kanssa /57/



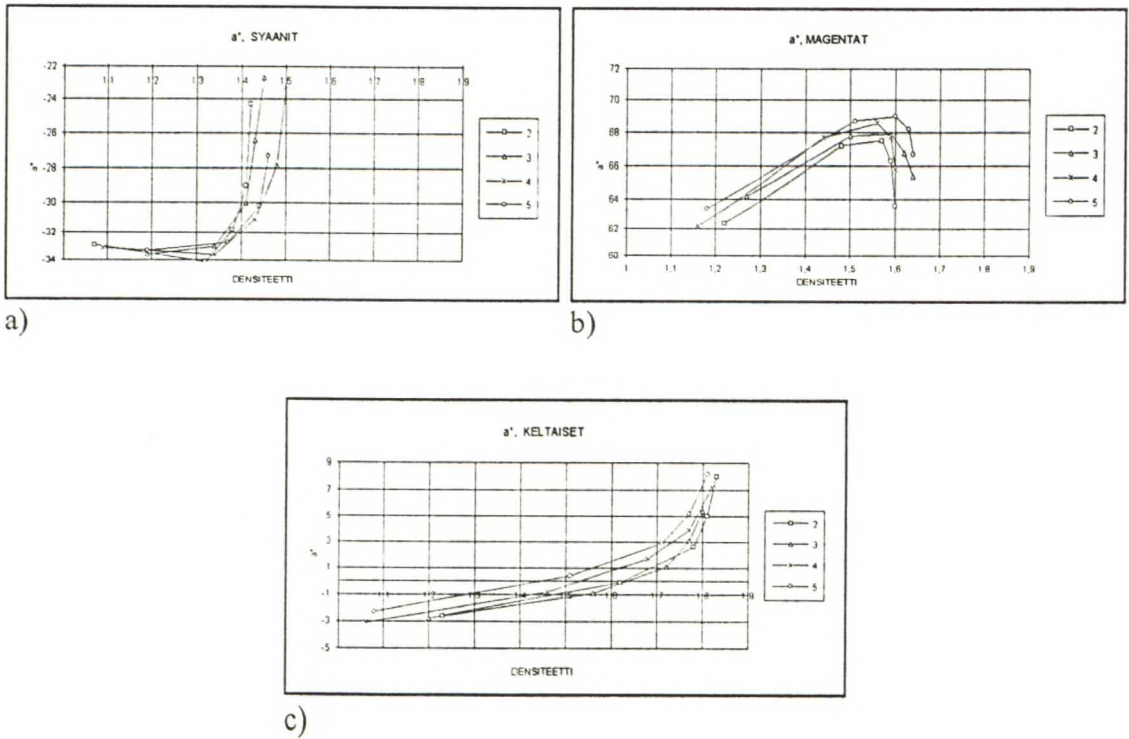
Kuva 14. Painojäljen kiillon muodostuminen matala- ja korkea- kiiltoisilla paino- papereilla.

7.3.2 CIELAB-väriarvot

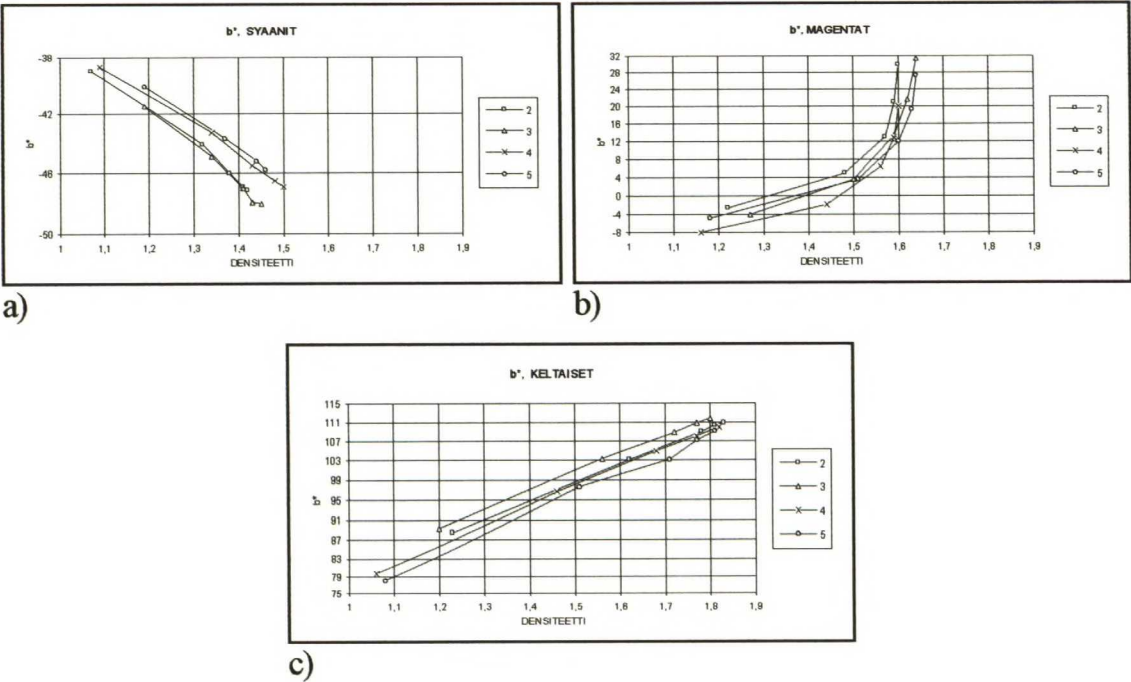
Värisarjojen 2-5 eri osavärien painopinnan vaaleus (L^*) ja värikoordinaatit (a^* , b^*) mitattiin Elrepho 2000 spektrofotometrillä värintarve- ja kiiltomäärittäjä varten painetuista liuskoista. Valaisulähde oli D65 10° mukainen. Painopaperi oli kolme kertaa päällystettyä kiiltävää taidepainopaperia. Mitatut väriarvot eri osaväreille on esitetty kuvissa 15 - 17. Kuvaajista densiteettitasoon 1,2 määritetyt väriarvot on esitetty taulukossa 15.



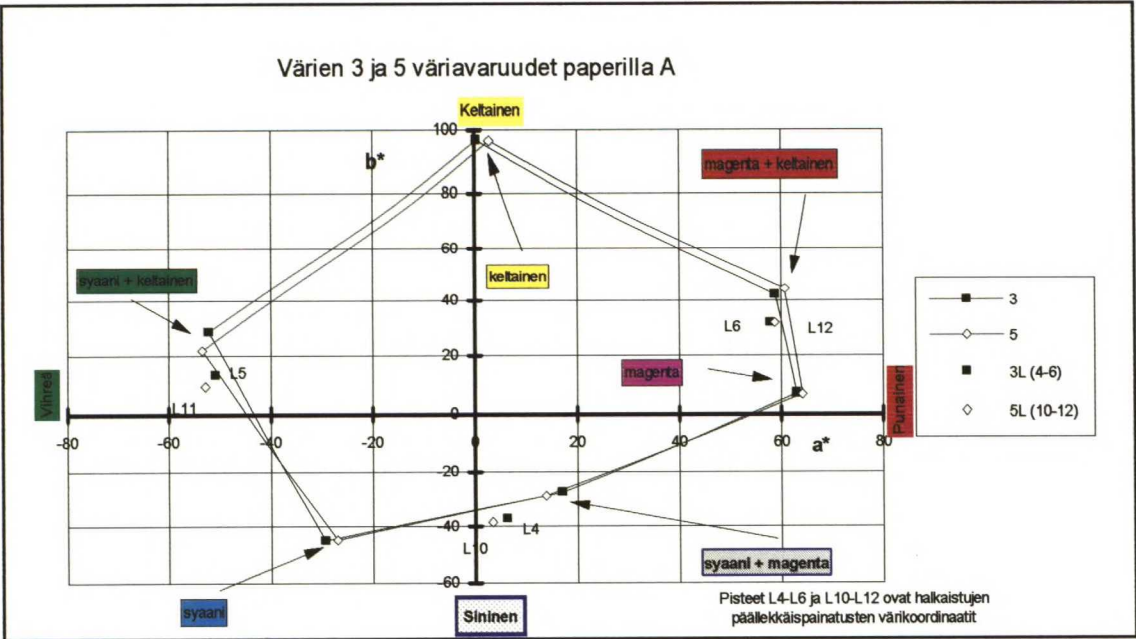
Kuva 15. Eri densiteettitasoilla mitatut osavärien painojäljen vaaleudet. a) syaanit osavärit, b) magentat osavärit, c) keltaiset osavärit.



Kuva 16. Eri densiteettitasoilla mitatut osavärien painojäljen a^* -arvot. a) syaanit osavärit, b) magentat osavärit, c) keltaiset osavärit.



Kuva 17. Eri densiteettitasoilla mitatut osavärien painojäljen b^* -arvot. a) syaanit osavärit, b) magentat osavärit, c) keltaiset osavärit.



Kuva 18. Värisarjojen 3 ja 5 tuottamat väriavaruudet paperille A vakiovärimäärällä painettuna.

Kuvassa 18 on värillisyyttä havainnollistettu merkitsemällä värikoordinaattiakselit niitä vastaavilla väreillä. Koordinaatistoon sijoitetut koepainatusten värikoordinaatit osaväripainatuksista (syaani, magenta ja keltainen) ja päällekkäispainatuksista (sininen = syaani+magenta, punainen = magenta+keltainen ja vihreä = syaani+keltainen)

on havainnollistettu vastaavin värimerkinnöin. Värisarjojen välisiä väriavaruuseroja selvitettiin laskemalla kunkin värisarjan värikoordinaattien rajaaman alueen koko. Värisarjan 3 värikoordinaattien rajaama pinta-ala on 9796 neliöyksikköä ja värisarjan 5 vastaavasti 9855 neliöyksikköä eli värisarjan 5 väriavaruus on n. 0,6 % suurempi kuin värisarjan 3 tuottama väriavaruus. Lähinnä värisarjojen erot näkyvät puna-kelta-sektorissa (värisarja 5 tuottaa laajemman väriavaruuden kuin värisarja 3) ja viher-kelta-sektorissa (värisarja 3 tuottaa laajemman väriavaruuden kuin värisarja 5). Vakiodensiteettiin painettujen näytteiden (taulukko 15) värillisyyssvertailu värisarjojen 3 ja 5 välillä osoittaa, että värisarjan n:o 3 magenta on sinisempi kuin värisarjan n:o 5 magenta ja värisarjan n:o 3 keltainen on keltaisempi kuin värisarjan n:o 5 keltainen.

Taulukko 15. Pohjapaperin A ja densiteettitasoon 1,2 määritettyjen osaväripainatus-ten CIELAB-väriarvot.

		L*	a*	b*
Pohjapaperi	Λ	93,8	-0,2	0,8
Väri n:o	2S	57,2	-33,5	-41,7
	3S	57,8	-33,6	-41,7
	4S	58,2	-33,3	-40,7
	5S	58,0	-33,3	-40,3
	2M	49,2	62,0	-3,2
	3M	48,8	63,1	-6,3
	4M	49,0	63,0	-7,1
	5M	48,8	63,7	-4,3
	2Y	86,0	-2,8	87,4
	3Y	86,2	-2,8	89,3
	4Y	85,9	-2,3	85,7
	5Y	85,5	-1,5	83,5

7.4 Asettumisnopeus ja tahraavuus

Painoväriin asettumisnopeutta ja tahraavuutta mitattiin painojäljen set-off- densiteettinä. Painoväreiksi valittiin syaanit värisarjoista 1-7. Painatukset suoritettiin Prüfbau-koepainokoneella papereille A-D siten, että tavoitedensiteetti painatuksessa oli 1,2 ja halkaisussa käytettiin vastinpaperina samaa paperia kuin painatuksessa. Painotelana oli Prüfbaun keltainen kumikiekko ja halkaisutelana kapea metallikiekko. Painatusnopeus oli 1 m/s ja linjapaine molemmissa yksiköissä 20 kN/m. Set-off- densiteetit eri painoväri/paperi- yhdistelmille on esitetty taulukossa 16.

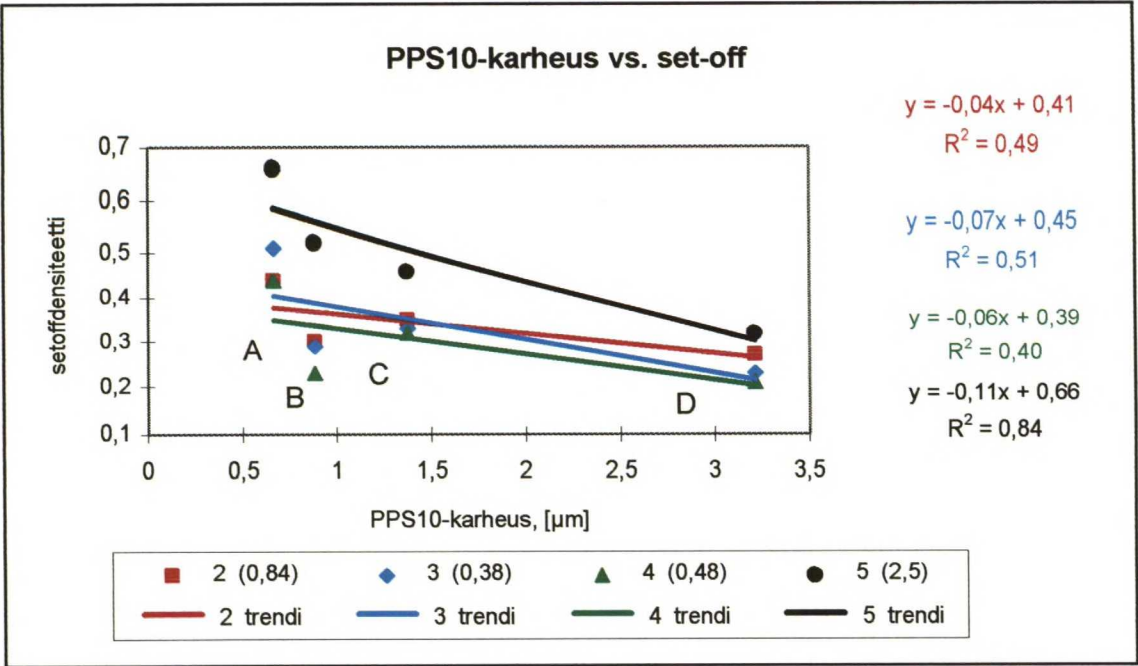
Taulukko 16. Syaaniin osavärien (1-7) set-off-densiteetit painopapereilla A-D. Viive painatuksen ja halkaisun välillä 10 s.

Paperi	Syaanin osavärien numero						
	1	2	3	4	5	6	7
A	0,61	0,44	0,51	0,44	0,66	0,64	0,41
B	0,46	0,30	0,29	0,23	0,52	0,39	0,20
C	0,43	0,35	0,33	0,32	0,46	0,41	0,29
D	0,29	0,27	0,23	0,21	0,32	0,33	0,23

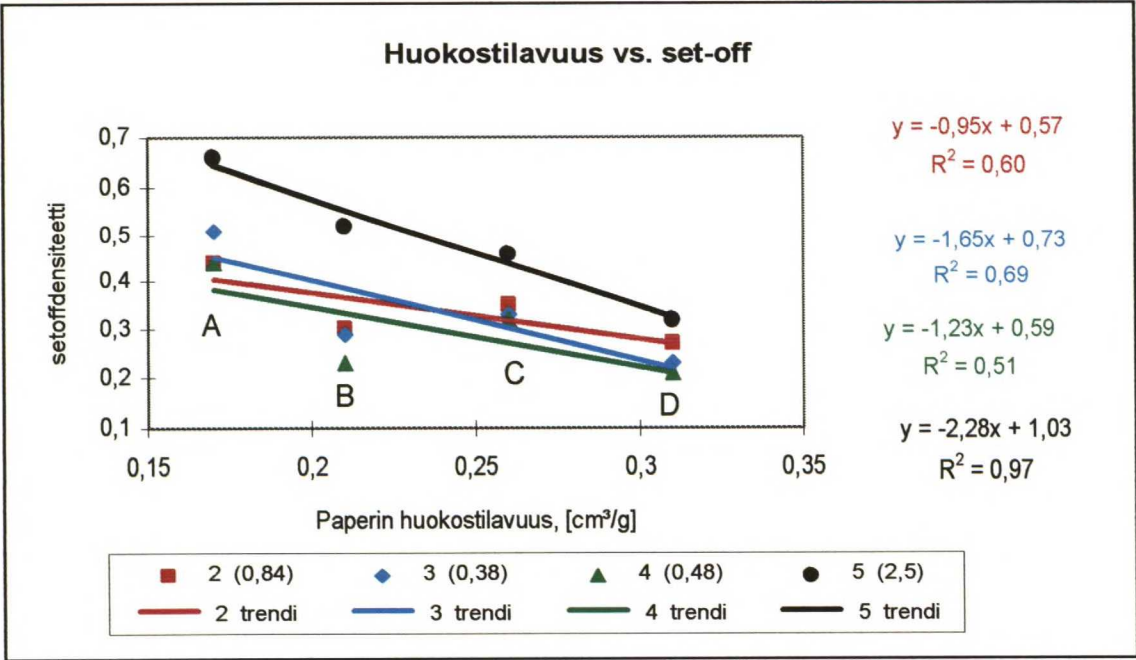
Set-off- densiteeteillä mitatuissa asettumisnopeuksissa on merkitseviä eroja toisaalta värien välillä tietyllä paperilla ja toisaalta paperien välillä tietyllä painovärillä. Asettumisnopeuserojen havainnollistamiseksi on taulukossa 17 esitetty syaanit osavärit 1-7 kunkin värin pienimmän asettumisnopeuden mukaisesti sarakkeisiin järjestettynä. Kullakin värillä painetut paperit A-D on järjestetty asettumisnopeuden mukaisesti riveille. Lisäksi set-off- densiteetit on kynnystetty 0,1 densiteettiyksikön portain välillä 0,3 - 0,5 ja taulukon solut on merkitty portaita vastaaviksi.

Taulukko 17. Asettumisnopeuden mukaan järjestetyt syaanit osavärit (vasemmalla nopeasti asettuneet, oikealla hitaasti asettuneet) ja painopaperit (ylärivissä nopeasti asettuneet, alarivissä hitaimmin asettuneet).

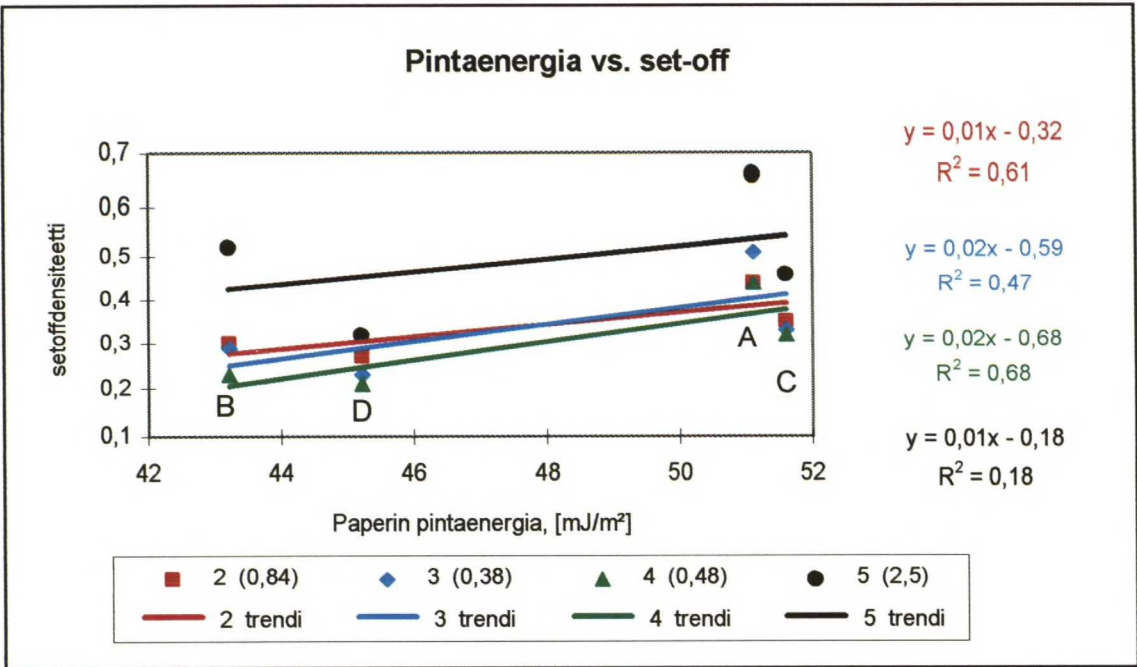
	nopea asettuminen				hidas asettuminen		
	7	4	3	2	1	5	6
nopea asettuminen	B	D	D	D	D	D	D
	D	B	B	B	C	C	B
	C	C	C	C	B	B	C
hidas asettuminen	A	A	A	A	A	A	A
		Setoff-densiteetti < 0,3					
		Setoff-densiteetti < 0,4					
		Setoff-densiteetti < 0,5					
		Setoff-densiteetti > 0,5					



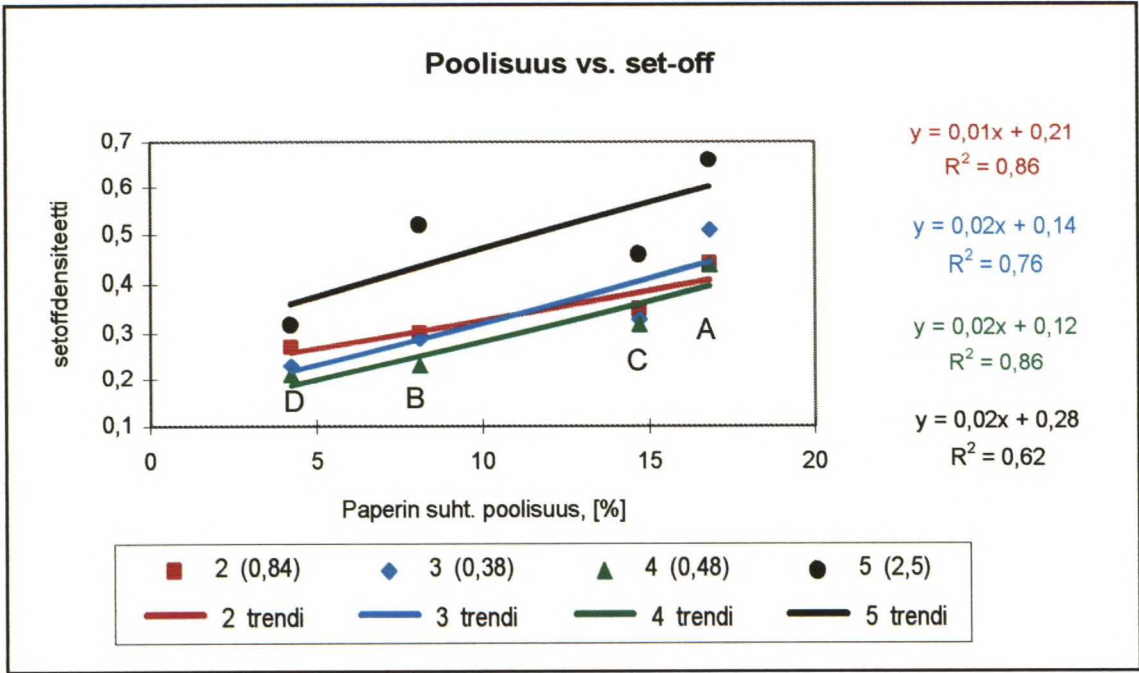
Kuva 19. Syaaniin 2-5 set-off-densiteetit paperin (paperit A-D) PPS10-karheuden funktiona.



Kuva 20. Syaaniin 2-5 set-off-densiteetit paperin (A-D) huokostilavuuden funktiona.



Kuva 21. Syaani 2-5 set-off-densiteetit paperin (paperit A-D) pintaenergian funktiona.



Kuva 22. Syaani 2-5 set-off- densiteetit paperin (paperit A-D) suhteellisen poolisuuden funktiona.

Kuvissa 19-22 on esitetty painovärien 2-5 set-off- densiteetit papereilla A-D paperin PPS10-karheuden, huokostilavuuden, pintaenergian ja suhteellisen poolisuuden funktiona. Lisäksi kuvissa on esitetty trendisuorat kullekin painovärielle. Trendisuorat on laskettu pienimmän neliösumman menetelmällä lineaarista regressioanalyysia käyttäen. Trendisuorat esitetään hypoteesin omaisesti, koska niiden tilastollista merkitse-

vyyttä ei voida osoittaa koepisteiden vähyiden vuoksi. Kuvien 19-22 perusteella voidaan esittää seuraavanlaisia hypoteesejä:

- 1) paperin suhteellisen poolisuuden kasvu hidastaa painoväriin asettumista
- 2) painoväriin pellavaöljy/mineraaliöljy- suhteen kasvu hidastaa painoväriin asettumista.

Hypoteesi (1) voidaan perustella sillä, että pieni paperin suhteellisen poolisuuden arvo edistää painoväriin leviämistä paperilla, jolloin värikerroksen paksuus alenee. Ohuesta värikerroksesta liuottimen absorboituminen paperin huokosrakenteeseen käy nopeammin kuin paksusta värikerroksesta. Painoväriin ensisijainen asettumismekanismi on liuotinfasiin absorboituminen paperin huokosrakenteeseen. Liuottimen suhteellinen poolisuus on pieni, mikä tarkoittaa sitä, että painoväristä separoituva liuotinfasi kostuttaa parhaiten sellaisen pinnan, jonka suhteellinen poolisuus on pienin. Kuvan 22 paperin suhteellisen poolisuuden funktiona esitetty asettuminen on nimenomaan parhaiten selitettävissä syyaaneilla 2-4, joiden liuotinpitoisuus on merkitsevästi suurempi kuin syyaanin 5. Itse asiassa syyaanin 5 asettumista voidaan paremmin kuvata paperin huokostilavuuden ja karheuden funktiona (kuvat 19 ja 20), joten hypoteesin (1) täsmennyksenä voidaan esittää, että paperin suhteellisella poolisuudella voidaan painoväriin asettumista selittää sitä paremmin mitä suurempi on väriin liuotinpitoisuus.

Arkkioffsetpainoväriin asettumisen kannalta liuotinpitoisuus ja kovan hartsin pitoisuus ovat merkitseviä. Liuottimen absorboituminen huokosiin ja kovan hartsin sijoittuminen tuoreen värifilmin päälle saavat yhdessä aikaan kosketuskestävän pinnan. Pellavaöljy mahdollistaa värifilmin kuivumisen hapettumiskykynsä vuoksi, mutta viskoottisena ja tahmeana se heikentää tuoreen värifilmin kosketuskestoa. Hypoteesi (2) esitettiin pellavaöljypitoisuuden ja mineraaliöljypitoisuuden suhteella, koska kovan hartsin pitoisuutta ei määritetty. Kuvissa 19-22 on painovärien 2-5 pellavaöljy/mineraaliöljy- suhde esitetty selitteessä kunkin painoväriin kohdalla suluissa.

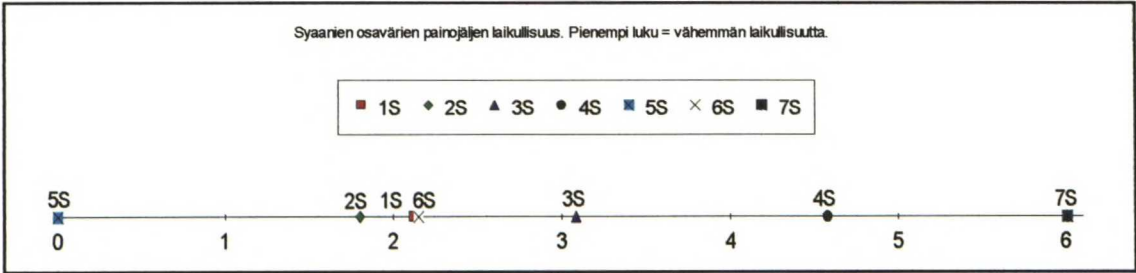
Tavallisesti painoväriin asettumista selitetään kapillaaripenetraatiolla päällysteen huokosrakenteen määräämänä ja päällysteen sideaineen liuotinabsorptiolla. Edellä esitetyt tulokset eivät sulje pois kapillaaripenetraation ja sideaineabsorption vaikutusmahdollisuutta. Kirjallisuudesta löytyy tutkimustuloksia paperin pintaenergian kasvun painoväriin asettumista hidastavasta vaikutuksesta /41/, mutta toisaalta on viittauksia myös siitä, että poolisuuskomponentti voisi olla asettumista hallitseva kriteeri /87/.

7.5 Takaisinsiirtymälaikeisuus - yksiväripainatus

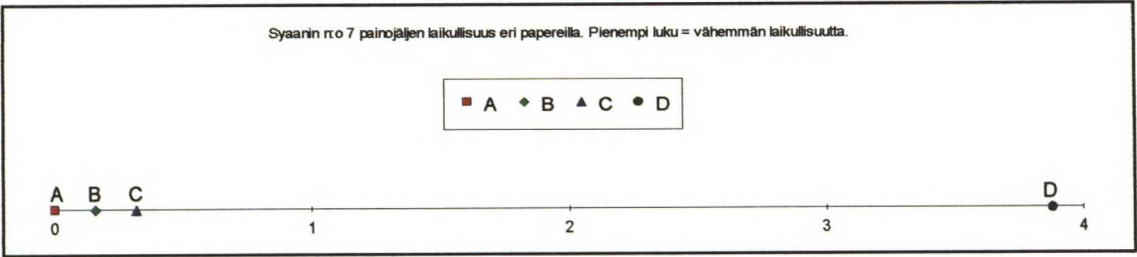
Takaisinsiirtymälaikeisuuden määrittystä varten suoritettiin painatus syyaaneilla osaväreillä ilman kostutusvettä vakiodensiteettiin 1,2 koeohjelmaan valituille papereille. Painatukset suoritettiin Prüfbau- koepainokoneella. Paino- ja halkaisuteloina käytettiin keltaisia kumikiekkoja ja koneasetuksina nopeus 1 m/s sekä linjapaine 20 kN/m.

Testattaessa yksiväripainatuksella takaisinsiirtymälaikeisuutta painatus suoritetaan tavoitedensiteettiin ja tietyn viiveen jälkeen suoritetaan ensimmäinen painopinnan halkaisu puhtaalla kumikiekolla, jonka jälkeen toinen halkaisu suoritetaan viiveellä. Halkaisukiekkoa ei puhdisteta ensimmäisen ja toisen halkaisun välillä. Painopinnan halkaisuilla pyritään simuloimaan painokoneella tapahtuvia tiettyyn osaväriin kohdistuvia halkaisuja sitä seuraavissa painoyksiköissä.

Kuivuneista koepainatuksista tehtiin laikeisuusmittaus subjektiivisesti parivertailumenetelmällä ja objektiivisesti kuva-analyysatorilla. Parivertailua varten vertailtavien parien lukumäärää rajoitettiin siten, että värien välistä analysointia varten valittiin paperille C eri syyaaneilla painetut näytteet (7 kpl), jolloin vertailujen määräksi muodostui 21 paria. Vastaavasti paperien välistä vertailua varten valittiin värin 7 syyaanilla eri papereille painetut näytteet (4 kpl), jolloin vertailujen määräksi muodostui 6 paria. Testihenkilöiden määrä parivertailussa oli 8. Parivertailutulokset on esitetty kuvissa 23 ja 24. Tulokset on skaalattu siten, että paras näyte saa arvon nolla. Skaalaus toteutettiin vähentämällä kunkin näytteen keskiarvotuloksesta parhaan näytteen saama keskiarvotulos ja muuttamalla saatu erotus itseisarvoksi. Skaalauksen tarkoitus oli tehdä parivertailutulokset suuruusjärjestykseltään vertailukelpoisiksi kuva-analyysitusten kanssa.



Kuva 23. Paperille C painettujen syyaanien osavärien painojäljen laikeisuuserot visuaalisen parivertailun mukaisesti järjestettynä (tulokset on skaalattu siten, että paras näyte saa arvon nolla).



Kuva 24. Painopaperien painojäljen laikullisuuserot visuaalisen parivertailun mukaisesti järjestettynä (tulokset on skaalattu siten, että paras näyte saa arvon nolla).

Kuva-analyysillä mitattiin painojäljen tummuusvaihtelua. Rinnakkaismittauksia tehtiin viisi ja mittauskentän koko oli 35 mm. Kuva-analysaattorilla painojäljestä otettiin harmaasävykuva, jossa harmaasävyn arvo on verrannollinen kyseisestä pisteestä kameran heijastuneen valon intensiteettiin. Lineaarisella keskiarvosuodatuksella harmaasävykuvista rajattiin kahdella tummuusvaihtelun kokoalueella esiintyvät sävyvaihtelut. Pienempi tummuusvaihtelun kokoalueista kuvaa painojäljen jyväisyyttä välillä 0,4 - 1,5 mm ja suurempi laikullisuutta välillä 1,5 - 5,8 mm. Epätasaisuutta kuvaava tunnusluku on kyseiseen alueeseen sisältyvien kaistojen sävyjakaumien varianssien summa, joka ilmoitetaan viiden mittauskentän tulosten keskiarvona. Tällöin 10 % - 15 % eroja tunnusluvuissa voidaan pitää merkitsevinä /53/. Painojäljen laikullisuutta kuvaavat tunnusluvut eri painoväri/paperi-yhdistelmille on esitetty taulukossa 18 ja vastaavasti jyväisyyttä kuvaavat tunnusluvut on esitetty taulukossa 19.

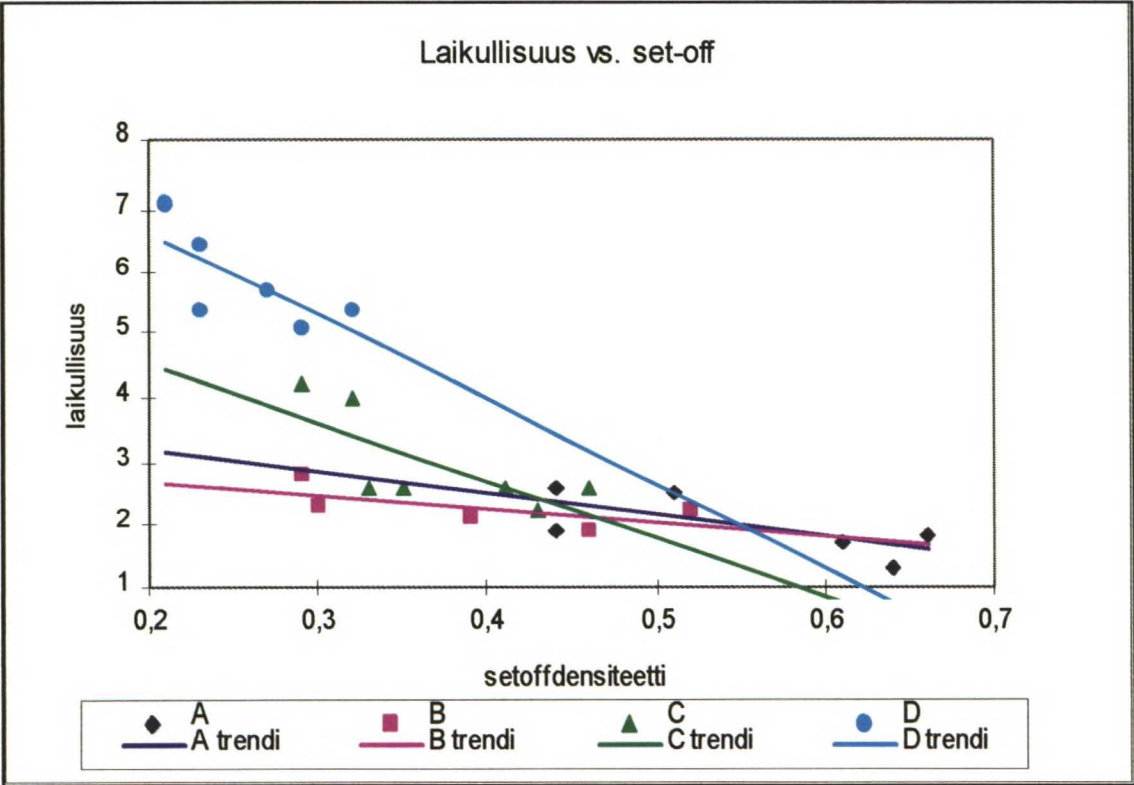
Taulukko 18. Kuva-analysaattorilla mitattu painojäljen laikullisuus eri painoväreillä ja -papereilla.

paperi	Syaanin osavärin numero						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	Laikullisuus (1,5-5,8 mm)						
A	1,7	2,6	2,5	1,9	1,8	1,3	1,7
B	1,9	2,3	2,8	2,0	2,2	2,1	2,1
C	2,2	2,6	2,6	4,0	2,6	2,6	4,2
D	5,1	5,7	6,5	7,1	5,4	6,8	5,4

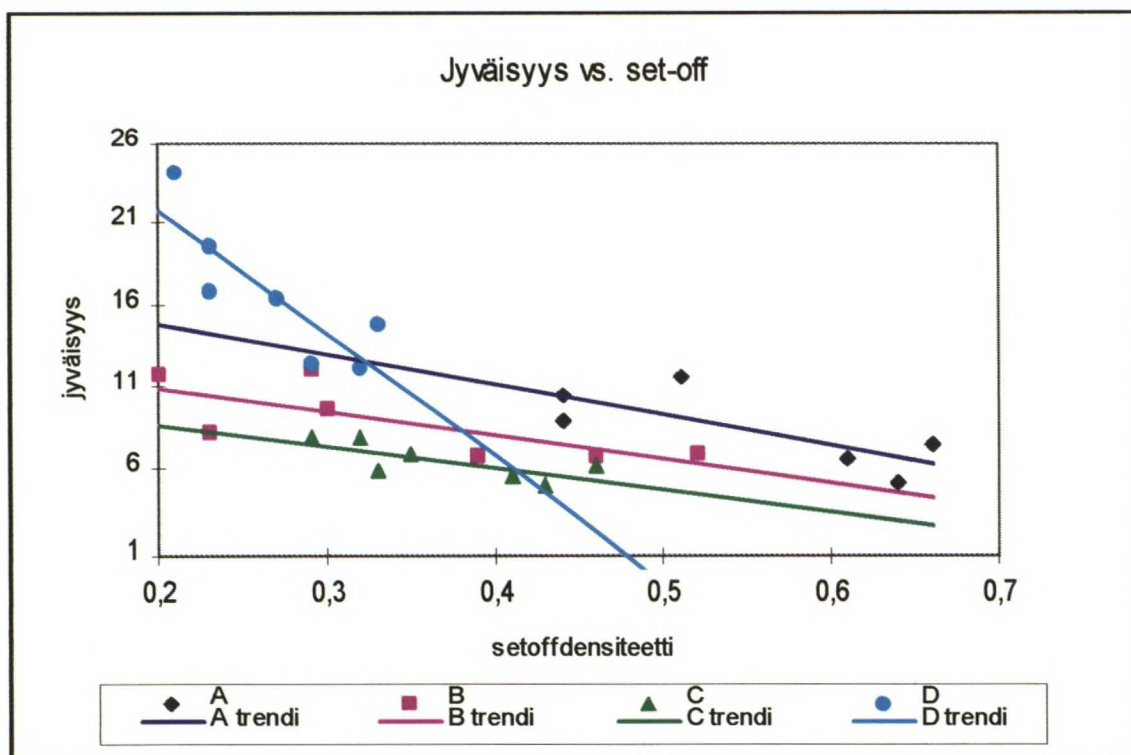
Tuloksista nähdään, että parivertailulla (kuva 24) ja kuva-analyysillä (taulukko 18, värin S7 tulokset eri papereilla) saadaan paperit samaan järjestykseen laikullisuuden suhteen. Painojäljen laikullisuuden suhteen kriittisimmät painovärit erottuvat samansuuntaisesti parivertailussa (kuva 23) ja kuva-analyysissä (taulukko 18, paperin C tulokset eri painoväreillä).

Taulukko 19. Kuva-analysaattorilla mitattu painojäljen jyväisyys eri painoväreillä ja -papereilla.

paperi	Syaanin osavärin numero						
	1	2	3	4	5	6	7
	Jyväisyys (0,4-1,5 mm)						
A	6,6	10,5	11,6	8,9	7,4	5,1	6,6
B	6,7	9,6	12,0	8,2	6,9	6,7	11,7
C	5,0	6,8	5,8	7,8	6,1	5,6	7,8
D	12,5	16,5	19,6	24,1	12,1	14,9	16,9



Kuva 25. Kuva-analysaattorilla mitattu Painojäljen laikullisuus set-off-densiteetin funktiona. Syaanit painovärit (1-7), painopaperit (A-D).



Kuva 26. Kuva-analyssaattorilla mitattu painojäljen jyväsyyys set-off-densiteetin funktiona. Syaanit painovärit (1-7), painopaperit (A-D).

Vertaamalla taulukon 16 painovärien asettumisnopeustuloksia ja kuva-analyttisesti (taulukko 18) sekä parivertailulla (kuva 23) mitattuja painojäljen laikullisuuksia voidaan todeta, että erityisesti paperilla C nopeimmin asettuvat syaanit S7 ja S4 saavat aikaan laikullisimman painojäljen. Tulos noudattaa kirjallisuushavaintoja. Vastaavasti voidaan todeta paperien välisistä eroista, että paperi, jolle painoväri asettuu nopeimmin, on kriittisin painojäljen laikullisuuden suhteen (kuva 24). Paperilla A, jolla jokaisen syaanin asettuminen oli hitainta koeohjelman neljästä paperista, painojäljen laikullisuus oli pääsääntöisesti vähäisintä. Asiakaspalautteen mukaan paperilla A ei esiinny tahraavuusongelmia tuotannossa, joten tämän koeohjelman papereista sitä voidaan pitää parhaimpana painojäljen asettumis- ja laikullisuusominaisuuksien suhteen. Laikullisuus- ja jyväsyyyslukujen vertailu (kuvat 24 ja 25) eri painovärien kesken osoittaa, että painoväri, jonka painojäljen laikullisuus on suurin, pääsääntöisesti myös jyväsyy on suurin. Papereiden välinen vertailu osoittaa, että paperilla D, jolla painojälki on laikullisin, myös jyväsyy on voimakkain. Sen sijaan paperilla C, joka on mattakalanteroitettu, esiintyy jyväsyyttä vähemmän kuin keskimäärin papereilla A ja B, jotka ovat kiillotettuja.

7.6 Takaisinsiirtymäaikallisuus - kaksiväripainatus

Päällekkäispainatuksen takaisinsiirtymäaikallisuutta määritettiin värien 3 ja 5 syaanin ja magentan kaksiväripainatuksista. Painatukset suoritettiin paperille A. Painoteloina käytettiin keltaisia Prüfbau- kumikiekkaja. Linjapaine molemmissa nipeissä oli 20 kN/m ja painatusnopeus 1 m/s. Tarjottu värimäärä kummallakin osavärillä oli vakio (200 mm³). Hierto- ja värjäysaika olivat 30 s. Syaani painettiin alle ja magenta päälle 10 s viiveellä, jonka jälkeen suoritettiin halkaisu puhtaalla kiekolla.

Merkitsevä ero painovärien välillä havaittiin halkaisun jälkeisessä värillisyydessä. Värillisyyseron havainnollistamiseksi mitattiin CIELAB-värikoordinaatit sekä osaväreillä vakiomäärällä painetuista liuskoista että päällekkäispainatuksista (kuva 18). Värisarjan 3 (piste L4 kuvassa 18) väreillä suoritettu painatus on punaisempi kuin värisarjan 5 (piste L10 kuvassa 18) vastaava.

Päällekkäispainatusten värillisyyserot voidaan perustella asettumisnopeuseroilla. Värin 3 syaani vähemmän tahmeana (Tack(0 min) = 123) asettuu nopeammin kuin värin 5 syaani (Tack(0 min) = 176). Mitä enemmän asettuminen ehtii tapahtua ennen päällepainatusta sitä enemmän halkeamisen tasapaino siirtyy päällepainettavan värifilmin puolelle. Toisin sanoen painettaessa värin 3 magentalla (Tack(0 min) = 123) saman värisarjan syaanin päälle tapahtuu filmin halkeaminen lähempänä painotelaa kuin värin 5 magentalla (Tack (0 min) = 183) saman värisarjan syaanin päälle painettaessa. Ilmiö voimistuu vielä halkaistaessa kaksiväripainatus puhtaalla kiekolla. Vähemmän tahmeana värin 3 magenta asettuu nopeammin kuin värin 5 magenta ja filmin halkeaminen värin 3 magentalla tapahtuu lähempänä halkaisutelaa kuin värin 5 magentalla.

Edellä kuvattu värikoordinaattimittauksiin perustuva värillisyyssvaihtelu todettiin myös densitometrisesti mittaamalla magentan suodinta käyttäen trapping -prosentti kaksiväripainatuksista. Trap-% on laskettu kahdeksan mittauksen keskiarvona. Värin n:o 3 trap-% on 67 ja värin n:o 5 59. Mitä suurempi trap-% on, sitä enemmän päälle painettua väriä on siirtynyt allepainetun värikerroksen päälle.

7.7 Painatukset vesi/väri-emulsiolla

Tuotantomittaista koepainatusta ajatellen laboratoriopainatuksissa oli tavoitteena tutkia eri painovärien välisiä painojäljen epätasaisuuseroja sellaisilla painoväreillä, joissa on emulgoitunutta vettä. Koepainatuksia suoritettiin niillä vesi/väri-emulsioilla, jotka saatiin painovärin vedenemulgointikyvyn määrittystä varten tehdystä omasta kokeesta.

Emulgointikokeessa painovärit emulgoivat kostutusvettä niin paljon, että vesi/väri-emulsion värintarpeen vakiodensiteettiin painettaessa oletettiin olevan merkitsevästi suurempi kuin kostutusvedettömällä värillä painettaessa. Minkäänlaista eroa vesi/väri-emulsion ja kuivan värin värintarpeissa ei kuitenkaan muodostunut. Perusteluksi ei-odotetulle tulokselle esitetään prosessin epäjatkuvuutta.

Laboratorio-olosuhteissa veden emulgointi painoväriin ja painatus suoritetaan eri laitteilla. Tällöin emulgoinnin ja painatuksen välille muodostuu aikaviive, joka on lyhyimmilläänkin käytännöllisesti katsoen muutamia minuutteja. Kun tiedetään, että painovärin liukeneminen kostutusveteen ei ole toivottua, niin voidaan tehdä oletus, että kaikissa olosuhteissa painoväri ja kostutusvesi pysyvät omina faaseinaan. Ero vesi/väri-seoksen dynaamisen ja staattisen tilan välillä voi olla se, että sekoituksen alaisena vettä emulgoituu väriin yhä pienempinä pisaroina, ns. mikrokuplina, jotka pysyvät värissä vain niin kauan kuin sekoitusta jatketaan. Kun sekoitus lopetetaan, niin mikrokuplat alkavat välittömästi liittyä toisiinsa ja hakeutua painoväriä kevyempinä kohti vesi/väri-seoksen pintaa. Näin ollen emulgoinnin ja painatuksen välisenä aikana kostutusvettä vapautuu painoväristä pintavedeksi.

Ennen painatusta vesi/väri-emulsiota on vielä hierottava tasaiseksi kerrokseksi painolaitteen hierrinteloilla ja suoritettava painokiekon värjäys. Tällöin pintavettä vapautuu lisää ja tapahtuu mahdollisesti pintaveden hylkimisreaktio ja/tai kostutusveden haihtumista, josta seuraa vesi/väri-emulsion kostutusvesiosuuden muodostuminen merkitsevästi vähäisemmäksi kuin emulgoinnin aikainen osuus. Koepainatuksen jälkeen käyty keskustelu painoväritoimittajan /51/ kanssa vahvistaa käsitystä siitä, että sellainen vesi/väri-emulsion tasapaino, jolla on merkitystä painojäljen laadun kannalta, voidaan saavuttaa vain dynaamisissa olosuhteissa.

7.8 Vertailu tuotantopainatustuloksiin

Tavoitteena oli selvittää laboratorio- ja tuotantomittakaavaisen painatuksen välistä korrelaatiota vesi/väri- emulsiolla painettaessa. Koska emulsiolla painaminen laboratorio-olosuhteissa epäonnistui, päätettiin luopua tuotantopainatuksista oman koe-suunnitelman pohjalta. Vertailutarkoituksia varten tähän työhön on saatu käytettäväksi muista Metsä-Serla Oy:n koeohjelmista painettuja näytteitä, jotka on painettu KCL:n Roland Favorit-arkkioffsetpainokoneella. Painatukset on suoritettu vakiodensiteettioh-jelmalla (D 1,2 syaanilla ja magentalla sekä D1,6 mustalla). Kostutusvesi tuotanto-painatuksissa oli vesijohtovesi, johon on lisätty 10 % IPA:a ja 2 % Blau VP 546-lisä-ainetta. Näytteet on painettu paperille A värisarjoilla 3 ja 5. Taulukossa 18 on esitetty arkkioffsetpainokoneella painetuista näytteistä mitatut ominaisuudet sekä lähinnä vas-taavat Prüfbau-koepainatustulokset.

Taulukon 18 tuloksista nähdään, että mustan painojäljen kiilto on korkeampi kuin syaanin riippumatta painomenetelmästä. Nokipigmentin keskimääräinen partikkeliko-ko on pienempi kuin syaanipigmenttien, joten kiillon kannalta edullinen dispergointi on syaaneja osavärejä helpommin toteutettavissa mustille osaväreille. Vertailtujen kahden värisarjan kesken syaanien samoin kuin mustien painojälkien välillä ei ole merkitseviä kiiltoeroja.

Taulukko 20. Arkkioffsetpainokoneella painetuista näytteistä mitatut ominaisuudet sekä vastaavat prüfbau-koepainatustulokset.

	väri	Prüfbau-painatus	arkkioffset 5000 a/h	arkkioffset 9000 a/h
densiteetti	3S	1,09	1,09	1,13
	5S	1,17	1,17	1,20
	3K	1,54	1,54	1,58
	5K	1,62	1,62	1,61
kiilto	3S	80	85	87
	5S	82	86	85
	3K	87	92	94
	5K	90	96	96
trap-% *	3SM	67	66	62
	5SM	59	71	66
laikullisuus **	5S vs. 3S	5S parempi kuin 3S	5S parempi kuin 3S	5S parempi kuin 3S

*: Prüfbau-painatus vakiovärimäärällä, arkkioffsetpainatus vakiotavoitedensiteettiin.

**: visuaalisen arvostelun mukaan

Kaksiväripainatuksessa päälle painetun värin tarttunutta osuutta kuvaavat tulokset (trap-%, taulukko 20) menevät ristiin laboratorio- ja tuotantopainatuksen välillä. Tulos on perusteltavissa menetelmien välisellä erolla. Prüfbau-painatuksessa kaksiväripainatus suoritettiin vakiovärimäärällä käytännöllisistä syistä (osavärien painojälkien densiteettiä ei pysty määrittämään näytteen kuivuttua, koska koko näyteliuskan painettu alue tulee päällekkäispainetuksi). Prüfbau-kaksiväripainatus trap-% mittaamiseksi toteutettiin painamalla kullakin osavärillä yksiväripainatus erikseen sekä kahden osavärin päällekkäispainatus vakiovärimäärällä.

Segmentteihin jaetuilla painokiekoilla kaksiväripainatus olisi helposti toteutettavissa yhteen liuskaan (esim. syaanin kiekolla 2/3-painatus liuskan vasempaan reunaan ja magentalla vastaavasti oikeaan reunaan, jolloin 1/3 liuskan vasemmalla reunalla olisi syaanin yksiväripainatus, 1/3 liuskan oikealla reunalla magentan yksiväripainatus ja 1/3 liuskan keskellä päällekkäispainatus), jolloin vakiodensiteettitasoon painettujen osavärien päällekkäispainatuksen muodostuminen olisi mitattavissa. Vakiovärimäärällä painaminen oli kuitenkin sopiva eri värisarjojen välisten asettumiserojen vertailuun. Tuotantopainatus on suoritettu vakiotavoitedensiteettiin (D 1,2 syaanille ja D 1,6 mustalle). Toteutuneet densiteetit poikkeavat tavoitteesta enimmillään 0,11 yksikköä. Tuotantopainatuksessa on mukana kostutusvesi, mikä osaltaan voi vaikuttaa mitattuihin tuloksiin.

Tuotantopainatuksista visuaalisesti havaittu laikullisuus (taulukko 20) sekä Prüfbau-painatuksista visuaalisesti (taulukko 20) ja kuva-analyttisesti (taulukko 18, värit S3 ja S5 paperilla A) havaittu takaisinsiirtymälaikullisuus asettivat painovärit samaan järjestykseen. Tuloksista voidaan päätellä, ettei tuotantopainatuksessa esiintyvä laikullisuus voi olla yksin kostutusveden aiheuttamaa, koska laboratoriokoepainatus suoritettiin ilman kostutusvettä.

8 YHTEENVETO

Tämän työn tavoitteena oli selvittää Prüfbau-laboratoriopainokoneella tehtävien testien avulla, mitkä painovärien ominaisuudet ovat tärkeimmät taidepainopaperin arkioffset-moniväripainatuksessa muodostuneen painojäljen tasaisuuden ja väriavaruus-

den kannalta. Painovärit rajattiin käsittämään pika-asettuvat, hapettumalla kuivuvat kaupalliset arkkioffsetpainovärit (7 sarjaa). Painoväreille suoritettun fysikaalisen ja kemiallisen karakteroinnin perusteella rajattiin koepaino-ohjelmaan otettavien painovärien joukkoa. Painopaperit valittiin siten, että mukana on 1-3 kertaa päällystettyjä matta- ja kiiltokalanteroituja kaupallisia painopapereita max. 4 paperilaatua.

Kaikista koeohjelmaan valituista painoväreistä mitattujen Tack-O-Scope- tahmeuksien mukaan rajattiin joukko painovärejä jatkokokeita varten. Painovärien sideainepitoisuutta mitattiin pellavaöljyn osalta. Sideaineena käytettäviä kovia hartseja ei analysoitu. Pellavaöljypitoisuus voi olla painovärin tahmeutta selittävä tekijä. Tahmeimman värin pellavaöljypitoisuus oli korkein. Vastaavasti värin, jonka pellavaöljypitoisuus oli pienin, tahmeus oli myös alhaisin. Lisäksi painoväreille suoritettun mineraaliöljypitoisuusmäärittelyn mukaan voidaan todeta, että liuotinpitoisuuden vaikutus värin tahmeuteen on päinvastainen verrattuna pellavaöljypitoisuuteen.

Yli 18 % liuotinta sisältävien syaanien painovärien asettumisnopeutta selitettiin paperin pinnan pienenevän poolisuuden funktiona. Runsaasti (>30%) pellavaöljyä sisältävän painovärin asettumisnopeus kasvaa paperin huokoskoon/pinnan karheuden funktiona.

Painojäljen laikullisuudelle löydettiin kirjallisuuden mukainen riippuvuus painovärin asettumisnopeuden suhteen. Hidas painovärin asettuminen on pääsääntöisesti edullinen painojäljen laikullisuuden kannalta.

Laboratoriomittakaavaiset laikullisuuspainatukset tehtiin kostutusvedettömillä painoväreillä. Paperin esikostutus ei tuottanut eroja kostutettun ja kostuttamattoman painojäljen välillä mahdollisesti paperin päällysteen hyvästä vesitoleranssista johtuen. Myös kostutusveden emulgointi suurinopeuksisella (6800 rpm) sekoittimella painoväriin ja laboratoriomittakaavainen painatus emulsiolla ei tuonut esille painojäljen laatueroja mahdollisesti prosessin epäjatkuvuuskohdista johtuen. Vertailu laboratoriomittakaavaisen ja tuotantopainatuksen välillä osoitti, että nopeasti asettunut painoväri tuotti laikullisemman painojäljen kuin hitaasti asettunut väri riippumatta painomenetelmästä ja laboratoriopainatuksessa puuttuneesta kostutusvedestä.

9 LÄHDELUETTELO

- /1/ Alén, R. & Hartus, T. & Sjöström, E. & Muinonen, T. & Saarelma, H. Sulfaattikeiton sivutuotteina syntyvien alifaattisten karboksyylihappojen käyttö laakapainon kostutusvesissä. Paperi ja Puu 72(1990)9, s. 870- 873.
- /2/ Antikainen, P. J. Epäorgaaninen kvalitatiivinen analyysi. Porvoo 1977, WSOY:n graafiset laitokset. 383 s.
- /3/ Aspler, J. S. & Lepoutre, P. The transfer and setting of ink on coated paper: a review. Symposium on Papercoating Fundamentals, TAPPI, Tecn. Sect. CPPA, May 17-18, 1991, Quebec, s. 77-98.
- /4/ Aviles, J. More TiO₂ pigment choices for ink formulators. American Ink Maker 70(1992)6, s. 56, 58, 60, 79.
- /5/ Barnes, H. A. & Hutton, J. F. & Walters, K. An Introduction to Rheology. Amsterdam 1989, Elsevier Science Publishers B. V. 199 s.
- /6/ Bassemir, R. W. & DiBernardo, A. S. & Castillo, G. D. & DiPiazza, J. T. & Hade, M. E. & Rybny, C. B. & Saylor, S. D. & Zawacki, W. F. Be aware of spectrophotometer geometry when measuring color. American Ink Maker 71(1993)10, s. 47-50, 52.
- /7/ Bassemir, R. W. & Krishnan, R. Optimizing Lithographic performance - A Physical-Chemical Approach. 39th Annual TAGA Conference, Mar. 29-Apr. 1. 1987, San Diego. S. 560-573.
- /8/ Beskow, V. V. The influence of surface energy on transference of ink in printing process. Toim. W. H. Banks. Advances in Printing Science and Technology. Vol 21, Pentech Press, Lontoo 1991, s. 451-455.
- /9/ Blayo, A. & Gandini, A. & LeNest, J-F. & Noel, N. A comparative rheological study of waterless and conventional offset inks. Surface Coatings Int. 76(1993)4, s. 164-166, 168-171.
- /10/ Braun, F. Pigmentphysic of organic pigments/auxiliaries- effect of technical properties in printing inks. Ink & Print 11(1993)4, s. 25-26, 28-29.
- /11/ Bristow, J. A. & Bergenblad, H. Paper structure and ink setting: factors influencing the set-off test. Toim. W. H. Banks. Advances in Printing Science and Technology. Vol 21, Pentech Press, Lontoo 1991, s. 144-167.
- /12/ Chalmers, I. R. Multiple impression mottle in offset lithography. Appita 38(1985)6, s. 442-445.
- /13/ Chou, S. M. Study of Ink Structure by Creep Technique. 43rd Annual TAGA Conference, May 5-8, 1991, Rochester, NY. S. 351-369.
- /14/ Chou, S. M. & Cher, M. Rheological studies of emulsion ink stability. TAGA Proceedings, Apr. 2-5, 1989, Orlando, Fla. S. 257-280.
- /15/ Cockerline, K. B. Troubleshooting Offset Printing Problems. Coating Conference, TAPPI, 17-20 May, 1992, Orlando, FL, s. 441-448.
- /16/ Computer controlled tack measurement: the next generation of Tack-O-Scopes. Ink & Print 11(1993)4, s. 24.

- /17/ Conway, M. Rheology: a key tool in today's ink research and development. *Ink & Print International* 9(1991), s. 22-24.
- /18/ Cowley, A. C. D. Hyperdispersants: the problem solvers. *American Ink Maker* 71(1993)3, s. 26-28, 30, 34, 36.
- /19/ Dolezalek, F. & Wordel, H. Die Rolle des Alkoholzusatzes zum Feuchtmittel. FOGRA-Symposium - Offsetfeuchtung in Forschung und Praxis, 17-18 Nov. 1986, München, 7 s.
- /20/ Effect of fountain solution concentration on ink/water content and printability. *American Ink Maker* 70(1992)10, s. 30, 33-36, 38, 40, 44.
- /21/ van Esch, K. How resin composition can tip the scales. *American Ink Maker* 68(1990)3, s. 36, 39, 40, 42, 44.
- /22/ Fetsko, J. M. & Bien, G. & Cichon, J. Water pickup of lithographic printing inks. *American Ink Maker* 68(1990)5, s. 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24.
- /23/ Foss, T. Wax compounds and powders. *American Ink Maker* 68(1990)4, s. 26, 28, 30, 32, 34.
- /24/ Fritz, J. S. & Schenk, G. H. Quantitative analytical chemistry. 4. p. Boston, Massachusetts, USA. 661 s.
- /25/ Gaines, H. Black and white and read all over: the story of pigments. *American Ink Maker* 72(1994)6, s. 10-12, 15-16.
- /26/ Gaines, H. Resins on the move: developments in ink making are spurring resin producers to new heights. *American Ink Maker* 71(1993)9, s. 18-20.
- /27/ DeGrâce, J. H. & Dalphond, J. E. Mangin, P. J. A mechanistic approach to ink transfer part III: properties of ink filaments in printing nips. Toim. W. H. Banks. *Advances in Printing Science and Technology*. Vol 21, Pentech Press, Lontoo 1991, s. 312-327.
- /28/ Groves, R. & Middleton, J. D. The influence of latex on print mottle. *Paper Southern Africa* 9(1989)1, s. 28- (5 s.).
- /29/ Hakikila, O.: Oy Keskuslaboratorio- Centrallaboratorium Ab. Julkaisematon seloste, 1992.
- /30/ Halvorsen, C. Increased usage of vegetable oil in lithographic vehicles. *American Ink Maker* 70(1992)1, s. 29-31.
- /31/ Hanke, K. Aussagefähigkeit von Laborprüfungen zur Offseteignung. FOGRA-Symposium - Offsetfeuchtung in Forschung und Praxis, 17-18 Nov. 1986, München, 32 s.
- /32/ Hansen, W. Printing inks, developments - present and future. Toim. W. H. Banks. *Advances in Printing Science and Technology*. Vol 20, Pentech Press, Lontoo 1990, s. 427-431.
- /33/ Hartus, T. Painoväriin analyysimenetelmät. Espoo 1993, Teknillinen korkeakoulu, Graafisen tekniikan laboratorio, Tiedonanto 18. 24 s.
- /34/ Hayashi, T. & Amari, T. Dynamics of transfer and splitting of emulsified ink. *International Printing & Graphic Arts Conference, CPPA, TAPPI*, Oct. 18-21, 1992, Pittsburgh, PA, s. 75-80.
- /35/ Heinonen, K. & Komsu, I. Analysis of Paint Binders by Pyrolysis Gas Chromatography.

- /36/ Holmlund, U. Teknillinen mekaniikka. Osa IV. Virtausoppi. Teknillinen korkeakoulu, Espoo. Teknillisen mekaniikan luentomoniste.
- /37/ Hyytelömaisille aineille tarkka analyysimenetelmä. Tiede 2000 14(1994)2, s. 17.
- /38/ Inoue, T. & Tagagishi, Y. & Matsubayashi, H. & Kataoka, Y. Effect of coating structure on ink absorption mottle. TAPPI International Printing & Graphic Arts Conference, Pittsburgh, PA, Oct. 18-21, 1992. S. 33-40.
- /39/ Isoard, J. C. & Schob, J. M. Mottling and offset picking of coated papers versus ink transfer and retransfer. Paper Age 108(1992)5, s. 18-21, 25.
- /40/ Iyengar, D. R. The influence of emulsion properties on lithographic behaviour of inks. American Ink Maker 68(1990)12, s. 31, 32, 34, 36, 38, 40.
- /41/ Järvinen, H.: Oy Keskuslaboratorio - Centrallaboratorium Ab. Julkaisematon seloste, 1991.
- /42/ Kajanto, I. M. & Niemi, K. Measurement of print unevenness with an image analyzer. Paperi ja Puu 73(1991)8, s. 770- 772.
- /43/ Kershaw, D. A new technique for measuring water pickup of lithographic inks. American Ink Maker 72(1994)5, s. 48-49.
- /44/ Kunnola, V. Oy Keskuslaboratorio - Centrallaboratorium Ab Julkaisematon seloste, 1994.
- /45/ Laesch, B. & Hartford, T. A matter of degrees: a look at the nature of rheology. American Ink Maker 71(1993)7, s. 44-46, 48.
- /46/ Leach, R. H. (toim.) The Printing Ink Manual. 5. p. London 1993, Chapman & Hall. 993 s.
- /47/ Louman, H. W. Mottling and wettability. TAPPI Coating Conference, Montreal, Quebec, May 19-22, 1991. S. 505-519.
- /48/ Lustig, T. Ink/water balance researsch: Part 2. Graphic Arts Monthly 62(1990)5, s. 157, 160.
- /49/ Lyne, M. B. The importance of extensional viscosity in the impression of ink into paper during printing. Proceedings of the 20th Research Conference of the International Association of Research Institutes for the Graphic Arts Industry, (IARIGAI), Moscow, USSR, Sep. 10-15, 1989. London, 1990, Pentech Press. S. 236-248.
- /50/ Lynwood, O. E. Process Fourier infrared spectrometry. Trends in analytical chemistry 9(1990)4, s. 107-109.
- /51/ Merilahti, M. Sicpa Oy, suullinen tiedonanto. 1994.
- /52/ Morgan, C. Plate blinding. American Ink Maker 68(1990)3, s. 26, 28.
- /53/ Niemi, K. Oy Keskuslaboratorio - Centrallaboratorium Ab, Julkaisematon seloste, 1990.
- /54/ Niessner, G. Das Wegschlagverhalten von Offsetdruckfarben und deren Wechselwirkung mit dem Bedruckstoff. Der Polygraph 43(1990)24, s. 2500-2502.
- /55/ Nishioka, T. & Uchida, A. & Matsumoto, K. & Fujita, K. Analysis and solution of mottling problems with offset printing. Annual Meeting 1987, TAPPI, San Francisco, CA, Febr. 9-12. S. 39-47.

- /56/ Oittinen, P. Fundamental rheological properties and tack of printing inks and their influence on ink behavior in a printing nip, ph. D. Thesis, Helsinki University of Technology, 1976, Acta Polytechnica Scandinavica Series 131.
- /57/ Oittinen, P. The limits of gloss in prints. Paperi ja Puu 65(1983)11, s. 718-719, 722-724.
- /58/ Oittinen, P. Painoväriin rakenne ja kuivaus. INSKO 21-75 IX. 20 s.
- /59/ Oittinen, P. Relations between Print Gloss and Print Density. Graphic Arts in Finland 20(1991)2, s. 3-7.
- /60/ Oittinen, P. & Saarelma, H. Graafinen materiaalitekniikka. Espoo 1987, Otakustantamo. 221 s.
- /61/ Oittinen, P. & Saarelma, H. Kuvatekninen laatu. Helsinki 1992, Otatieto.
- /62/ Oittinen, P. & Saarelma, H. Painojäljen optinen mittaus. Paperi ja Puu 71(1989)1, s. 32-36.
- /63/ Paper problems in sheetfed offset printing. Gatzworld 5(1993)3, s. 31-36.
- /64/ Parsons, C. L. & Abson, P. R. Predicting print gloss mottle. Tappi Journal 61(1978)9, s. 81-83.
- /65/ MacPhee, J. Overview of Dampening on commercial sheetfed and heatset web presses. American Ink Maker 70(1992)2, s. 26-28, 30.
- /66/ Pohjola, L. Oy Keskuslaboratorio - Centrallaboratorium Ab Julkaisematon seloste, 1994.
- /67/ Printing for a less volatile environment. Pulp and Paper Canada 91(1990)8, s. 118.
- /68/ Printing Ink Handbook. 4. p. New York 1980, National Association of Printing Ink Manufacturers, Inc. 96 s.
- /69/ Rheology consultancy - What can it do for you? Ink & Print International 11(1993)4, s. 10-11.
- /70/ Robie, S. P. & Niles, C. D. & White, D. E. The impact of ink-coated paper interactivity on density in offset printing. International Printing & Graphic Arts Conference, CPPA, TAPPI, Oct. 18-21, 1992, Pittsburgh, PA, s. 1-21.
- /71/ Rohn, C. L. Predicting the application behavior of printing inks from dynamic rheological measurements. 39th Annual TAGA Conference, Mar. 29- Apr. 1. 1987, San Diego. S. 536-559.
- /72/ Rosenberg, A. Influence of fillers on rheology, emulsification and printing properties of offset inks. 21st Research Conference of the International Association of Research Institutes for the Graphic Arts Industry (IARIGAI), Pittsburgh PA, USA, May 12-17, 1991. London 1992, Pentech Press. 353 s.
- /73/ Rosenberg, A. The part played by surface water and emulsified water in the lithographic process. Toim. W. H- Banks. Advances in Printing Science and Technology. Vol 18, Pentech Press, Lontoo 1985, s. 264-282.
- /74/ Rosos. A. Weighing in with fountain solution. American Ink Maker 68(1990)3, s. 22, 24.
- /75/ Sandas, S. E. & Salminen, P. J. & Eklund, D. E. Measuring the water retention of coating colors. Tappi journal 72(1989)12, s. 207-210.

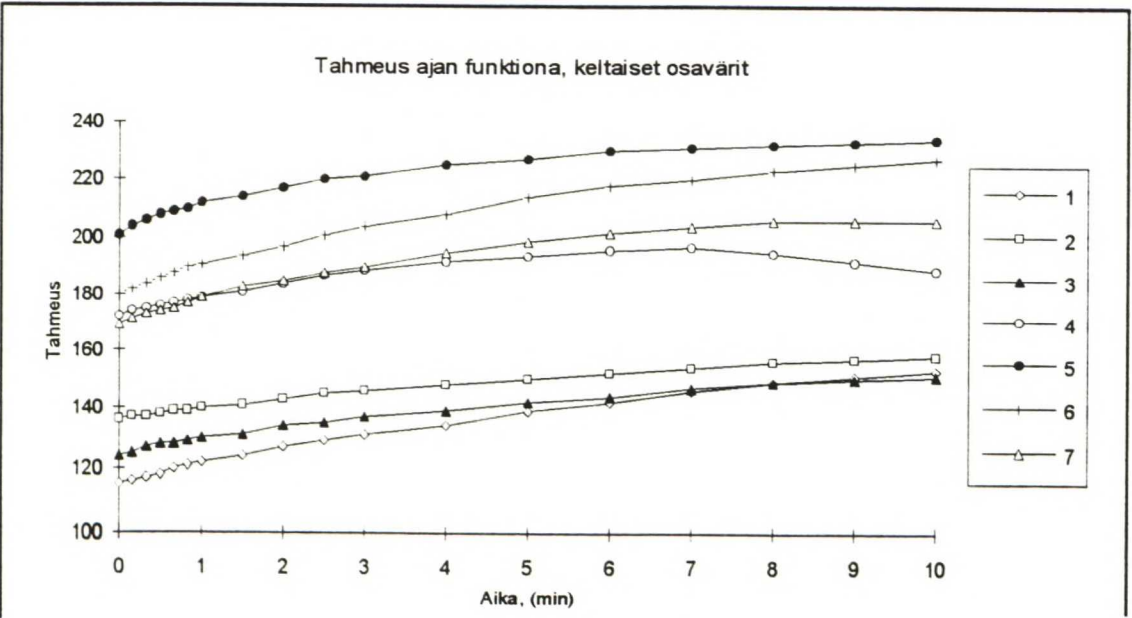
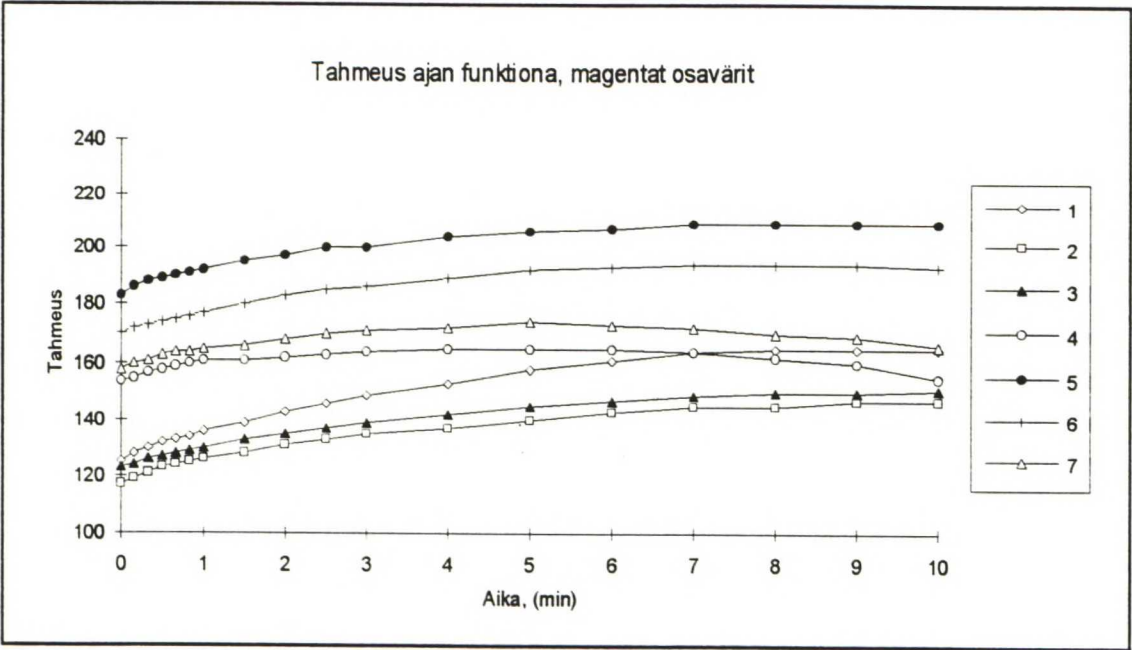
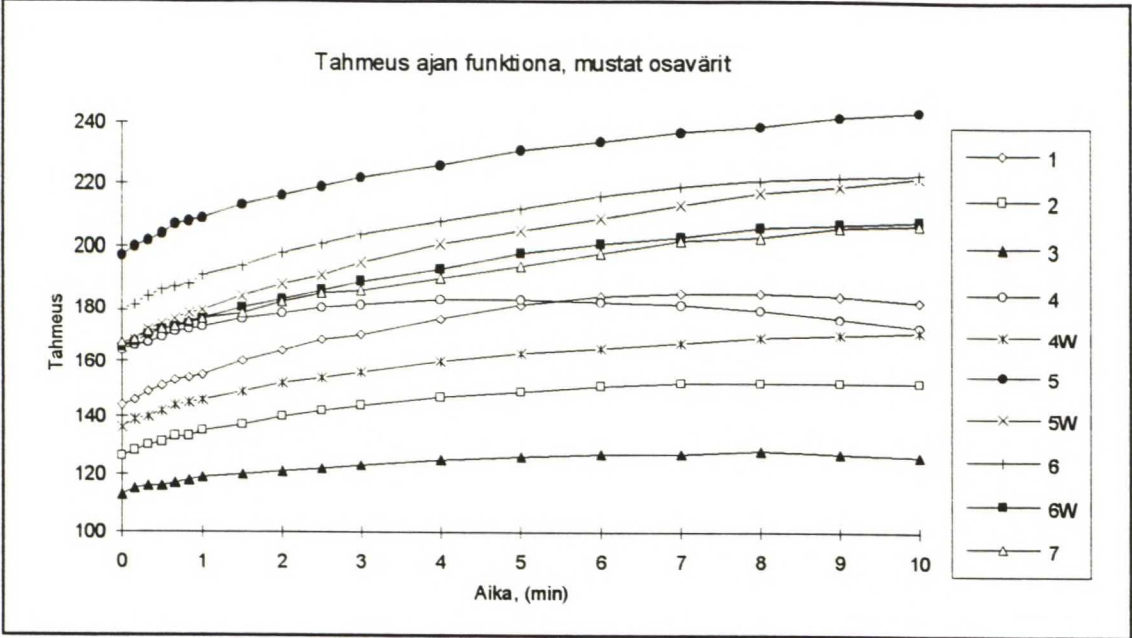
- /76/ Saunders, G. The Rheological Evaluation of Inks. Ink & Print International 10(1992)1, s. 16-17, 19.
- /77/ Savolahti, P. Fourier-infrapunaspektrometri kaas- ja nestekromatografian detektorina. Kemia-Kemi 13(1986)1, s. 11-14.
- /78/ Scarlatti, A. N. The effect of resin properties on lithographic ink vehicle construction. American Ink Maker 71(1993)10, s. 28-32, 34, 44.
- /79/ Schwarze, S. & Voss, U. & Zimmermann, G. Zum Einfluss von Druckhilfsmitteln auf Eigenschaften der Druckfarben. Papier und Druck 38(1989)3, s. 104-112.
- /80/ Serauskas, C. L. Effect of ink vehicles on water balance. American Ink Maker 68(1990)3, s. 46.
- /81/ SFS 3767. Maalit ja lakat. Viskositeetin määrittäminen käyttäen suurta leikkausnopeutta. Suomen standardisoimisliitto, 1980. 3 s.
- /82/ Stanziola, R. Colorimetry and the calculation of color Difference, part 1. American Ink Maker 71(1993)3, s. 24, 25, 28-30, 32, 84.
- /83/ Stanziola, R. Colorimetry and the calculation of color Difference, part 2. American Ink Maker 72(1994)1, s. 25, 26, 28, 30, 35, 36, 38-40, 66, 67, 73.
- /84/ Ström, G. Importance of surface energetics and dynamic wetting in offset printing. Journal of Pulp and Paper Science 19(1993)2, s. J79-J85.
- /85/ Sunila, P. Fourier-infrapunaspektrometrin käyttö analyyttisessä laboratoriossa. Diffuusirefleksitekniikka. Kemia.Kemi 13(1986)1, s.7-10.
- /86/ Svehla, G. (toim.) Comprehensive analytical chemistry. Volume XIII, Analysis of complex hydrocarbon mixtures, part B, Group analysis and detailed analysis. Prague 1981, Publishers of technical literature. 842 s.
- /87/ Virtanen, J. Painomenetelmän ja painoväriin vuorovaikutus. AEL-INSKO 1994, P902201/94 VI.
- /88/ Wendlandt, W. Thermal analysis. Houston Texas 1985, Wiley Interscience. 814 s.

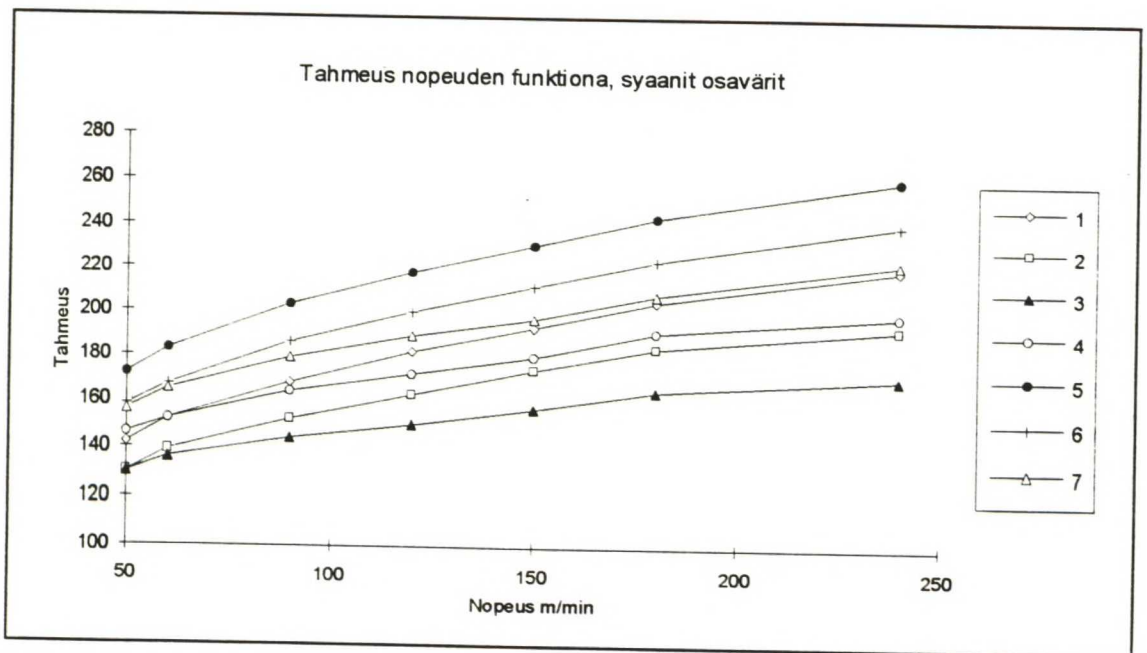
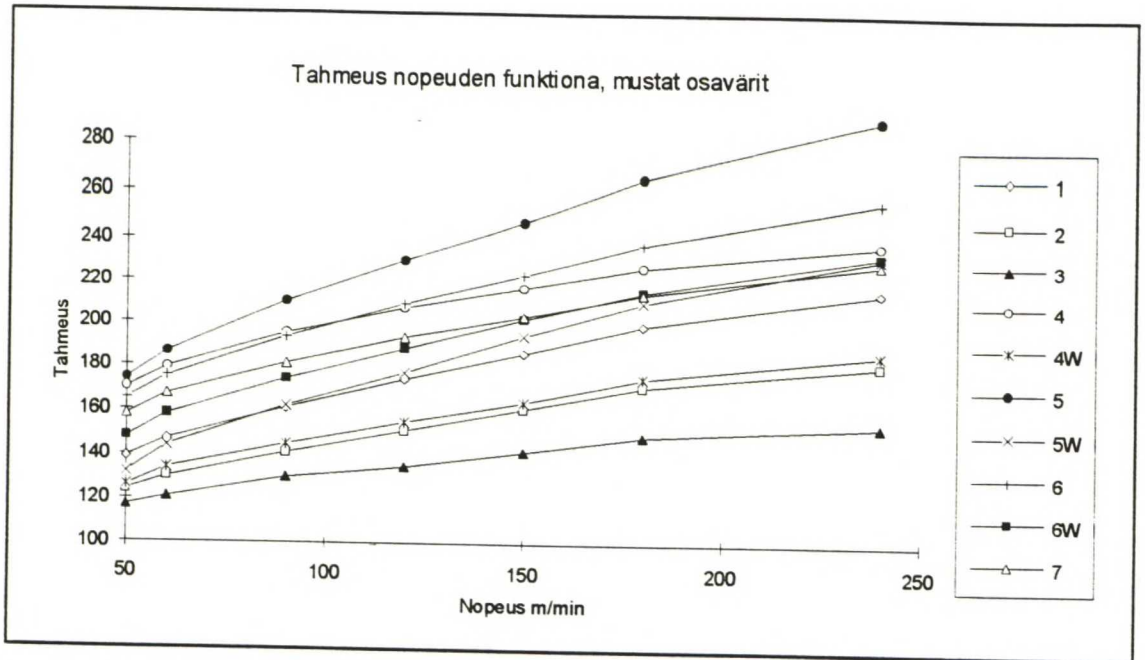


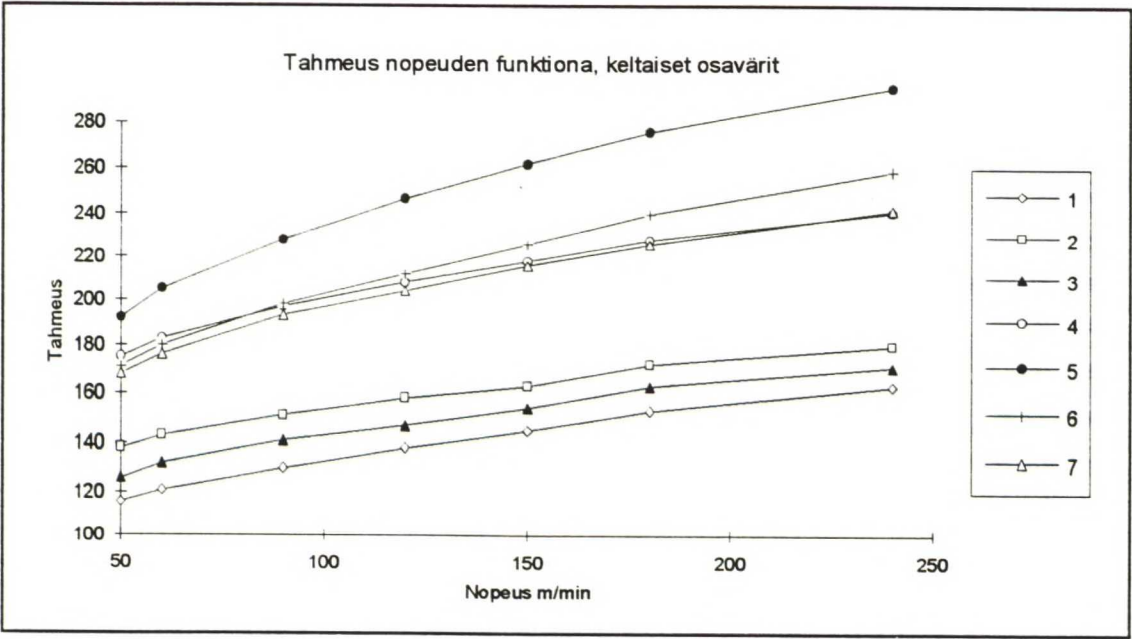
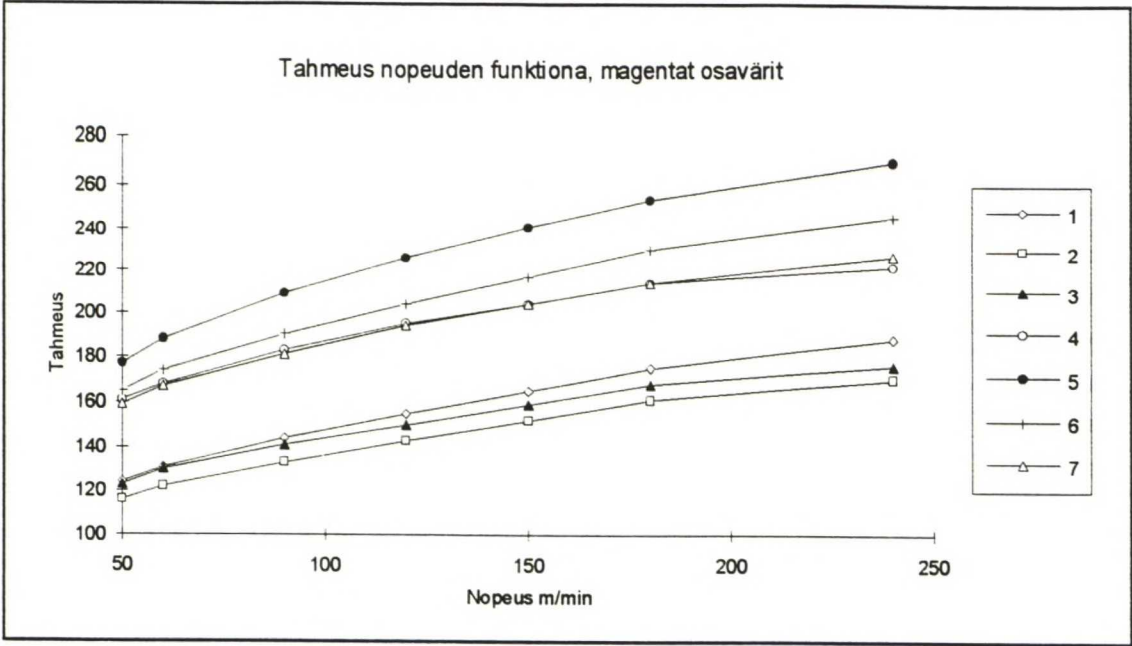
LIITTEET

- LIITE 1 Tack-O-Scope tahmeusmittaustulokset ajan funktiona mustille, magentoille ja keltaisille osaväreille sekä nopeuden funktiona kaikille osaväreille.
- LIITE 2 Värisarjojen 2-5 strain sweep -kuvaajat.
- LIITE 3 Viskoelastisuusmittaustulokset värisarjojen 2-5 mustista, magentoista ja keltaisista osaväreistä.
- LIITE 4 Termoanalyysitulokset syaaneista 3 ja 5.
- LIITE 5 Paperiteknisten ominaisuuksien mittaussandardien tai -tavan kuvaus.

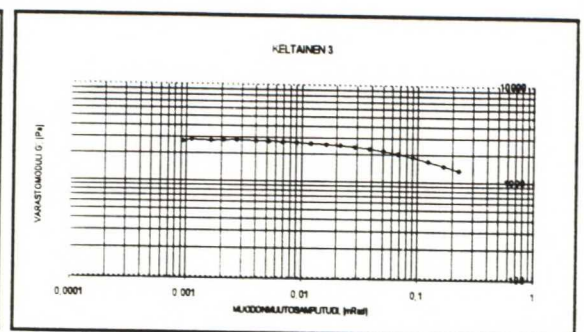
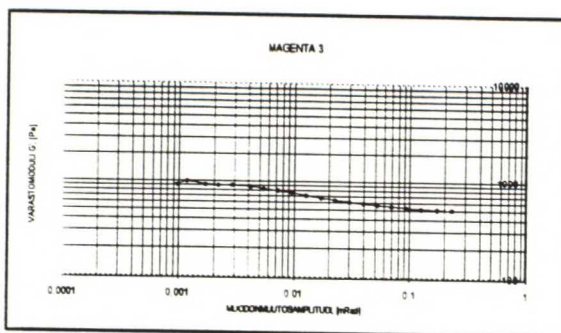
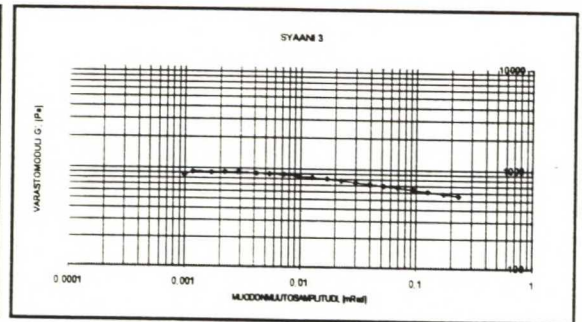
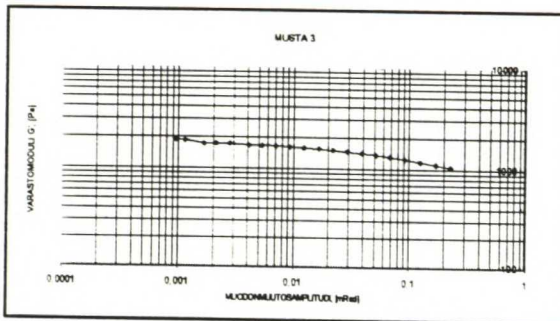
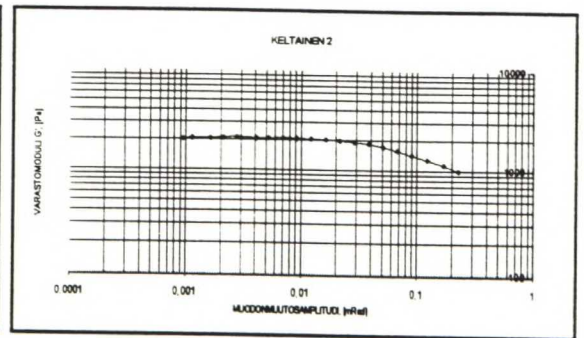
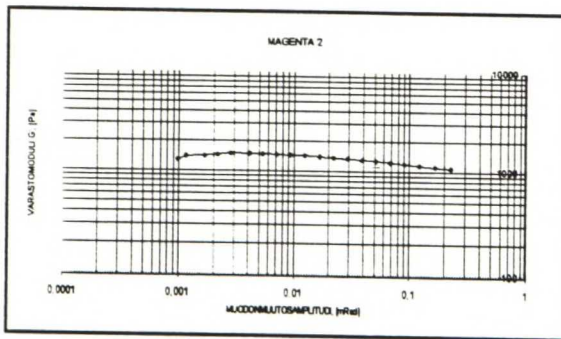
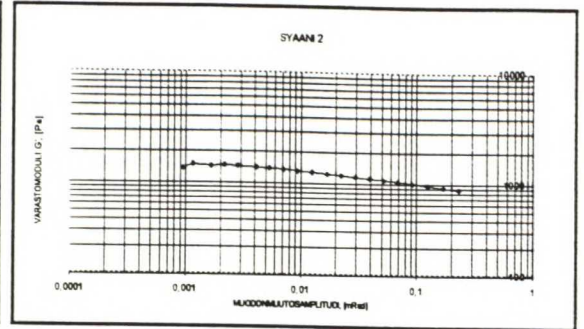
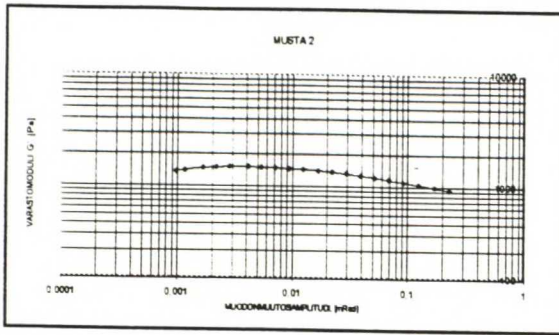
Värisarjojen 1-7 Tack-O-Scope -tahmeudet ajan ja nopeuden funktiona. Ajan funktiona on esitetty mustien, magentojen ja keltaisten osavärien tahmeudet. Nopeuden funktiona on esitetty kaikkien osavärien tahmeudet.

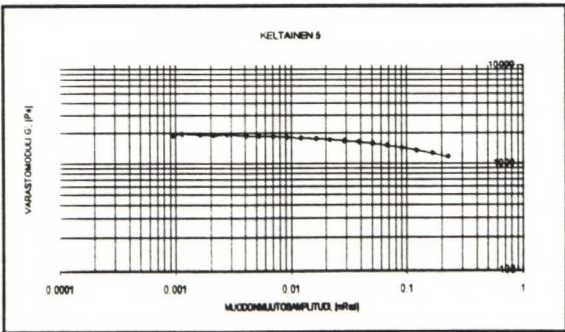
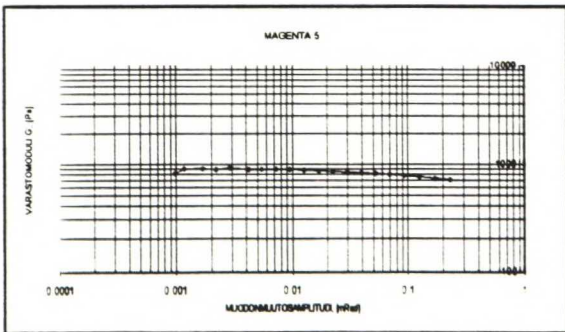
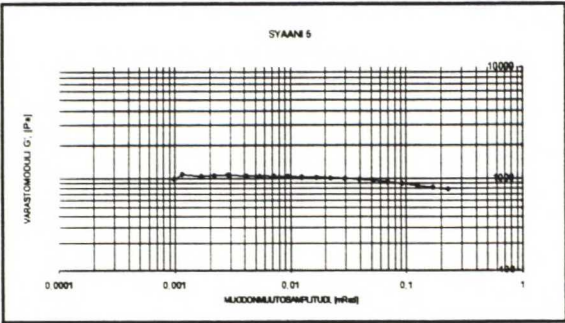
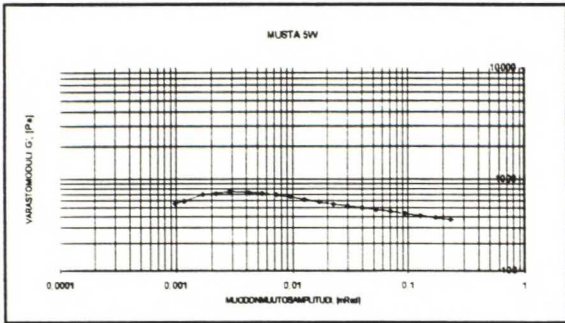
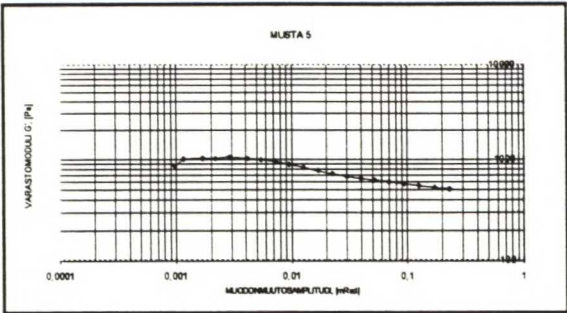
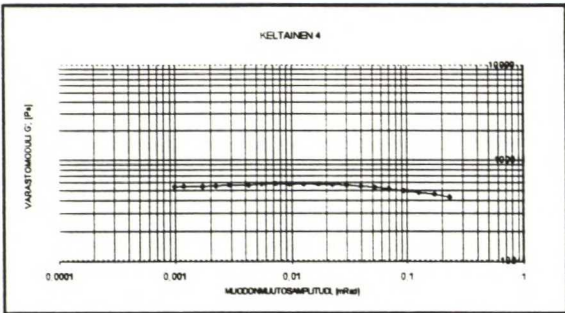
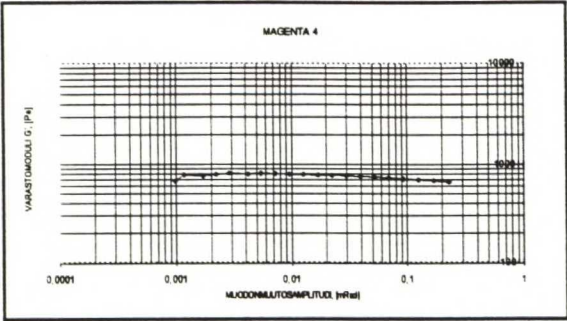
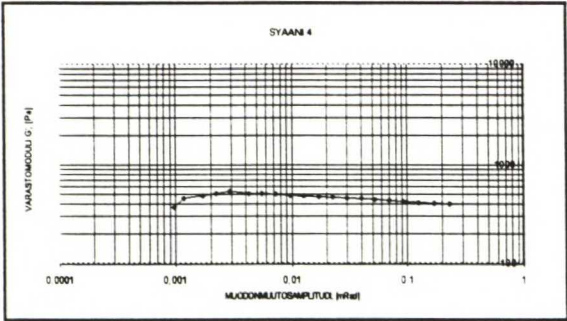
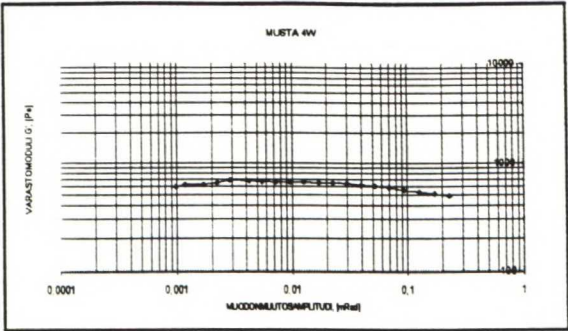
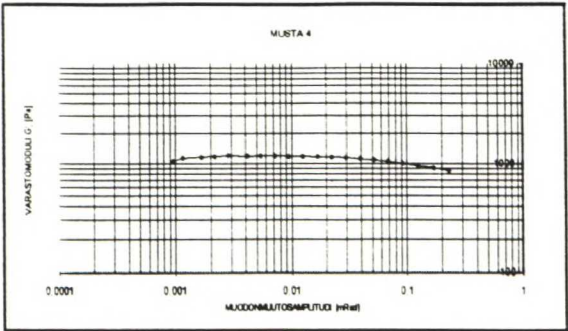






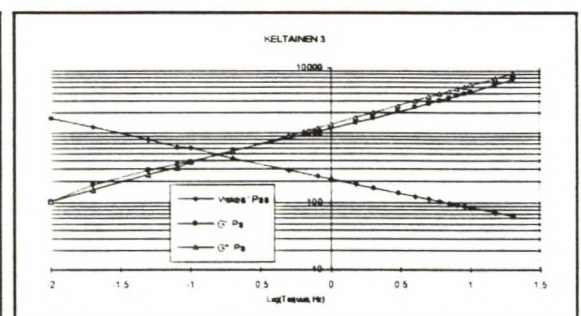
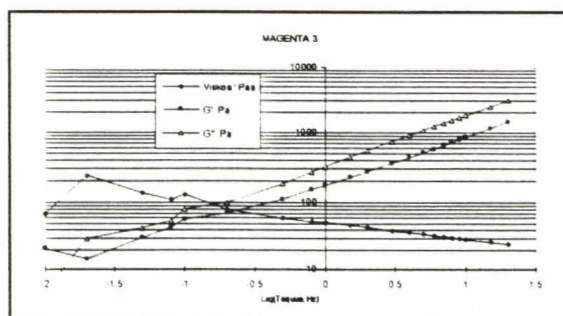
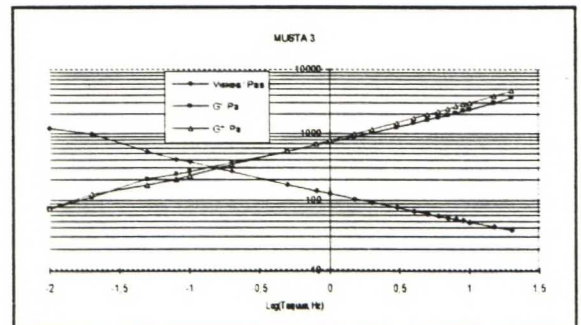
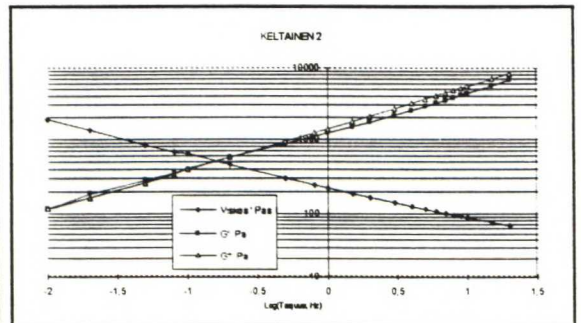
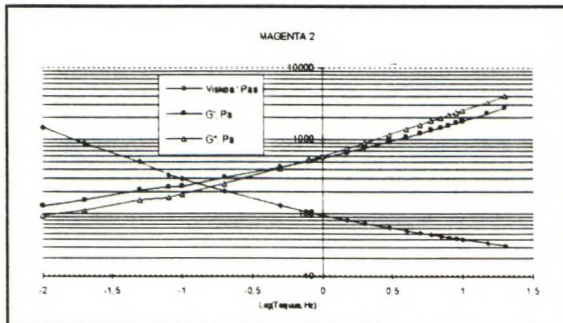
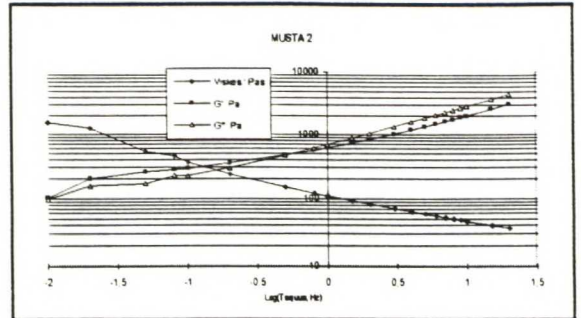
Värisarjojen 2-5 Strain sweep -kuvaajat.

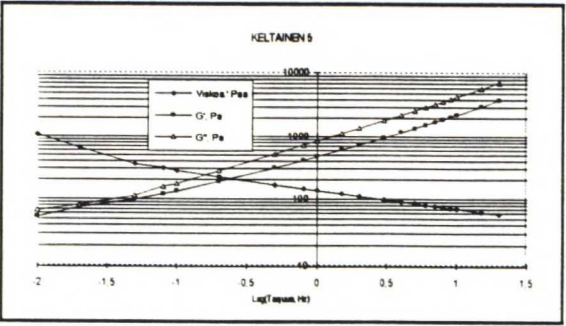
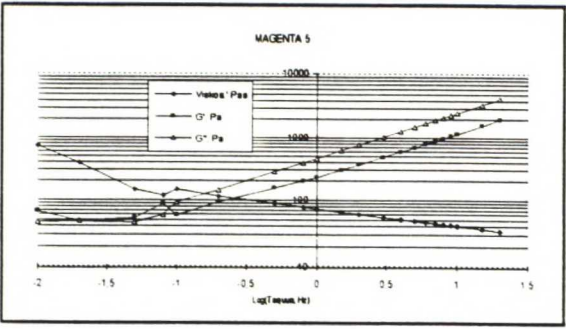
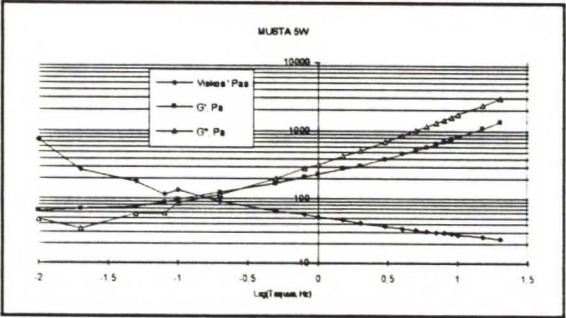
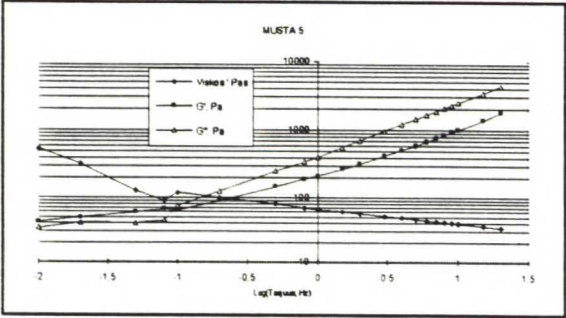
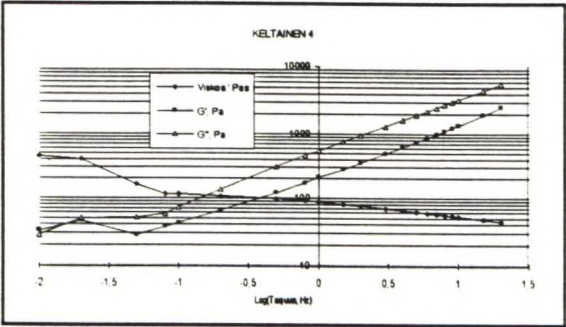
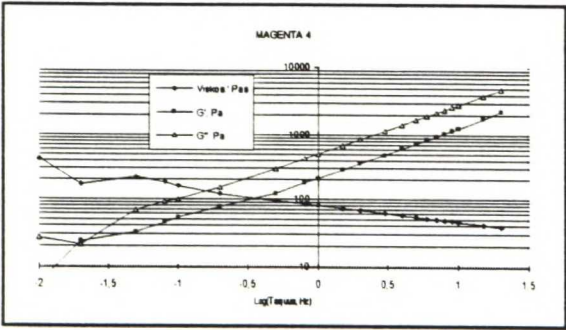
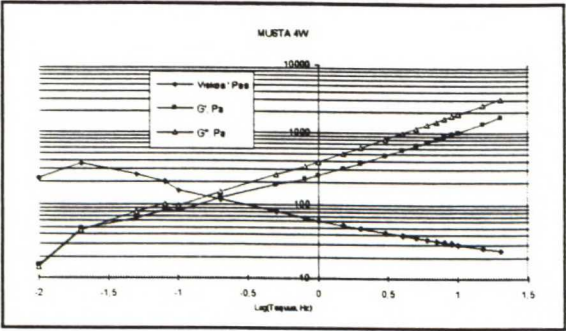
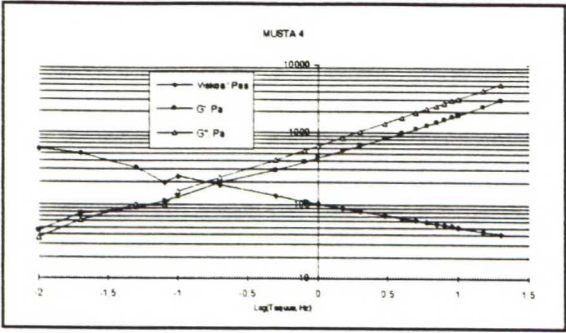




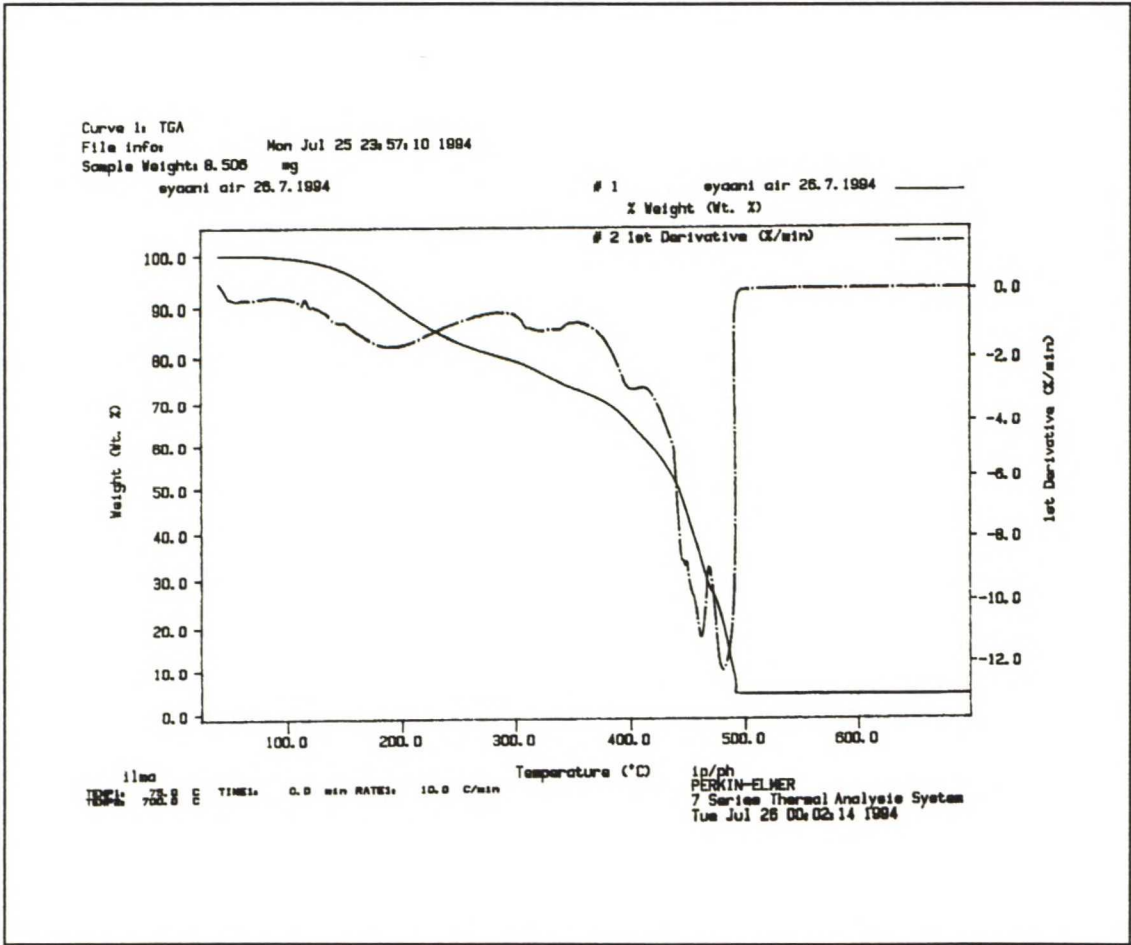
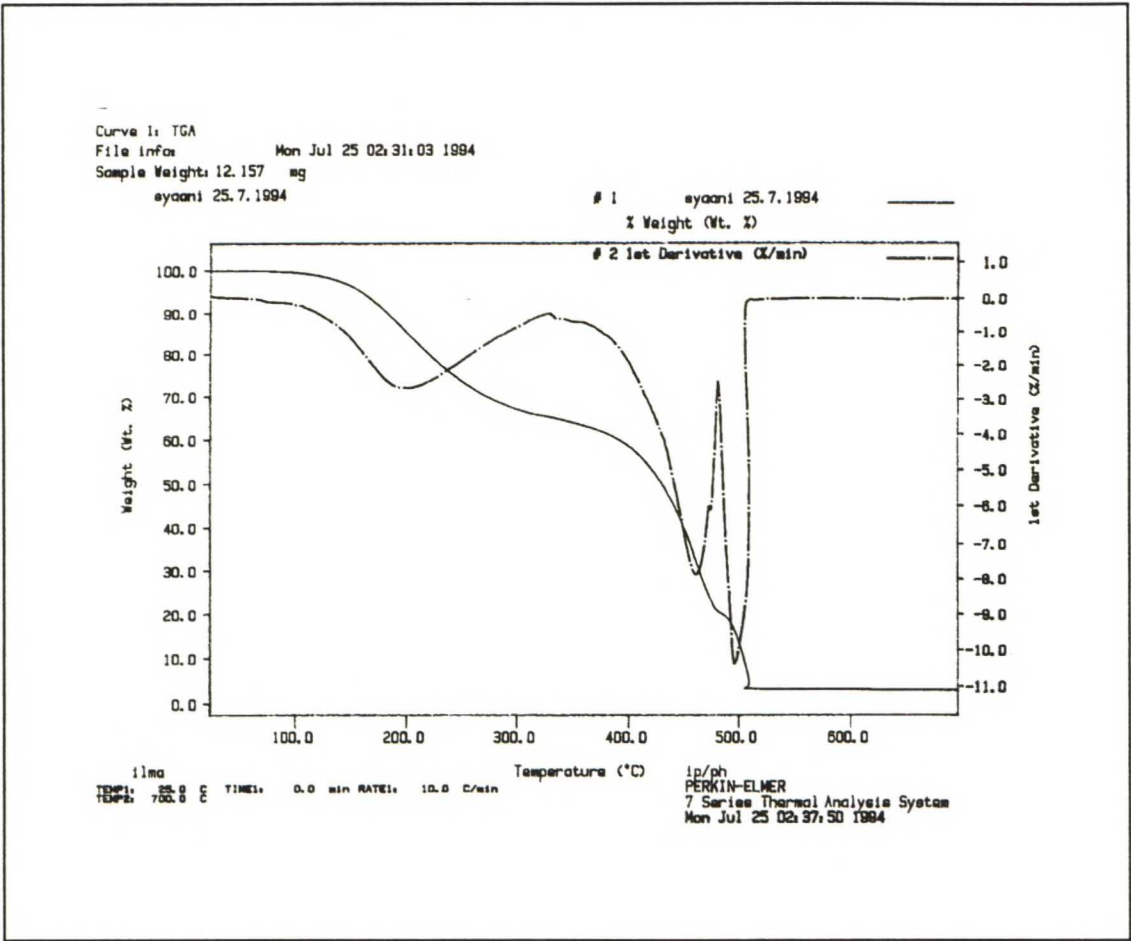
LIITE 3 1(2)

Mustien, magentojen ja keltaisten osavärien viskoelastisuusmittaustulokset värisarjoista 2-5. Kuvissa on esitetty kunkin osavärien dynaaminen viskositeetti (viskos.), varastomoduli (G') ja häviömoduli (G'') logaritmisin värähtelytaajuuden funktiona.

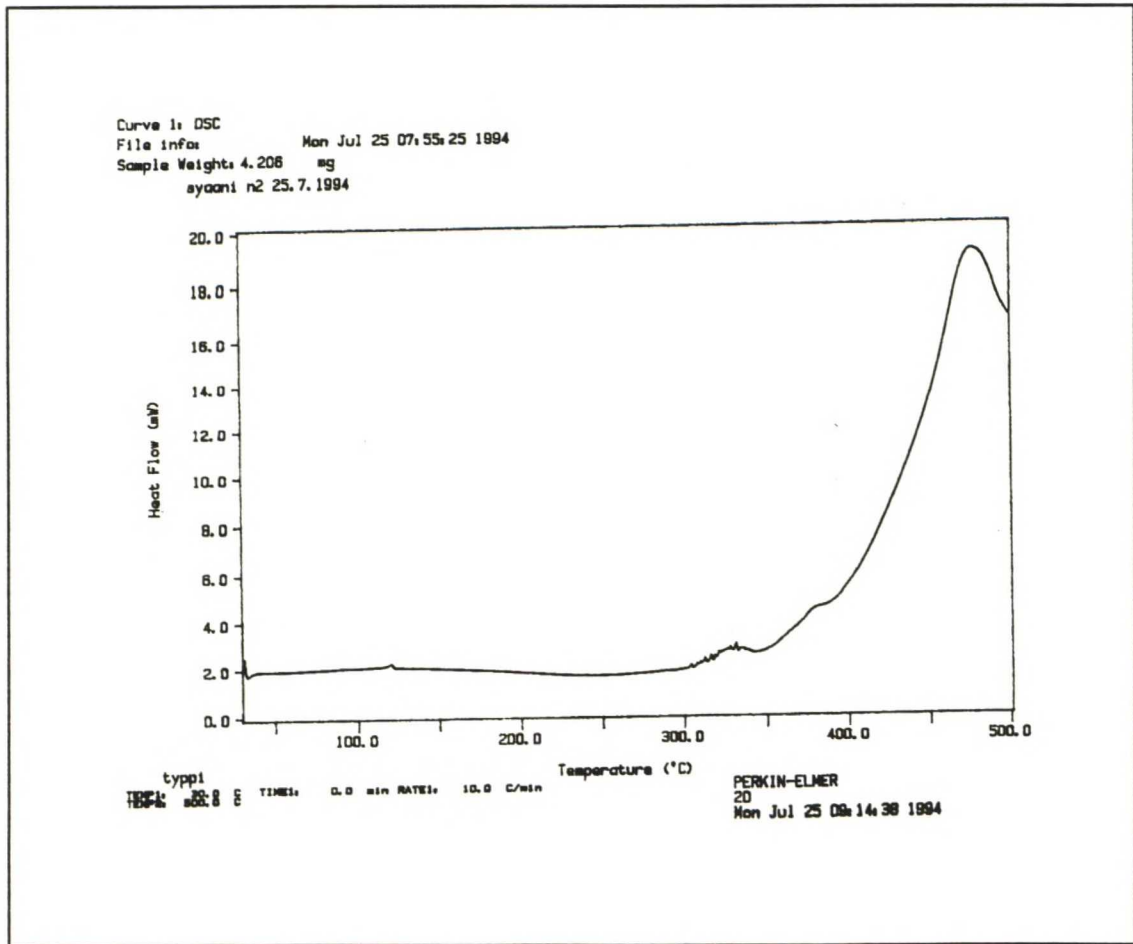
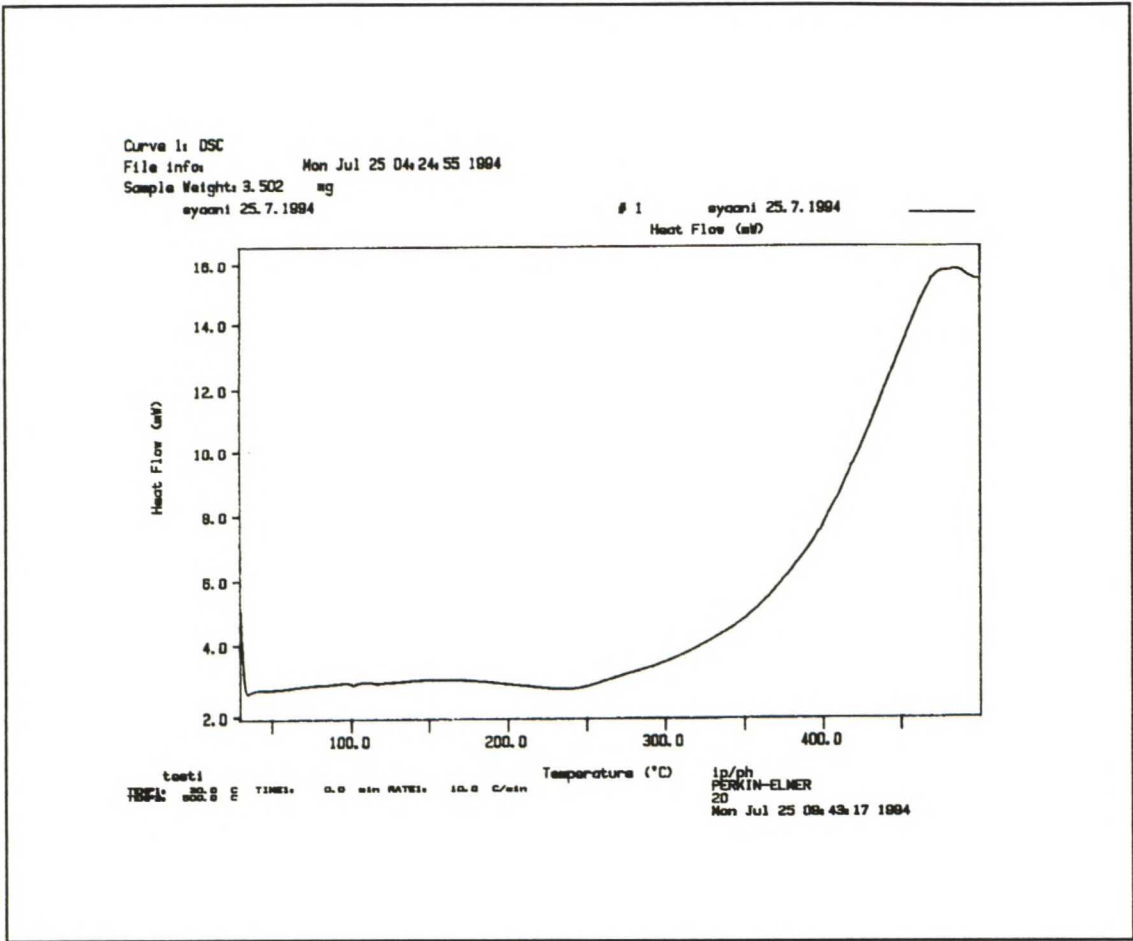




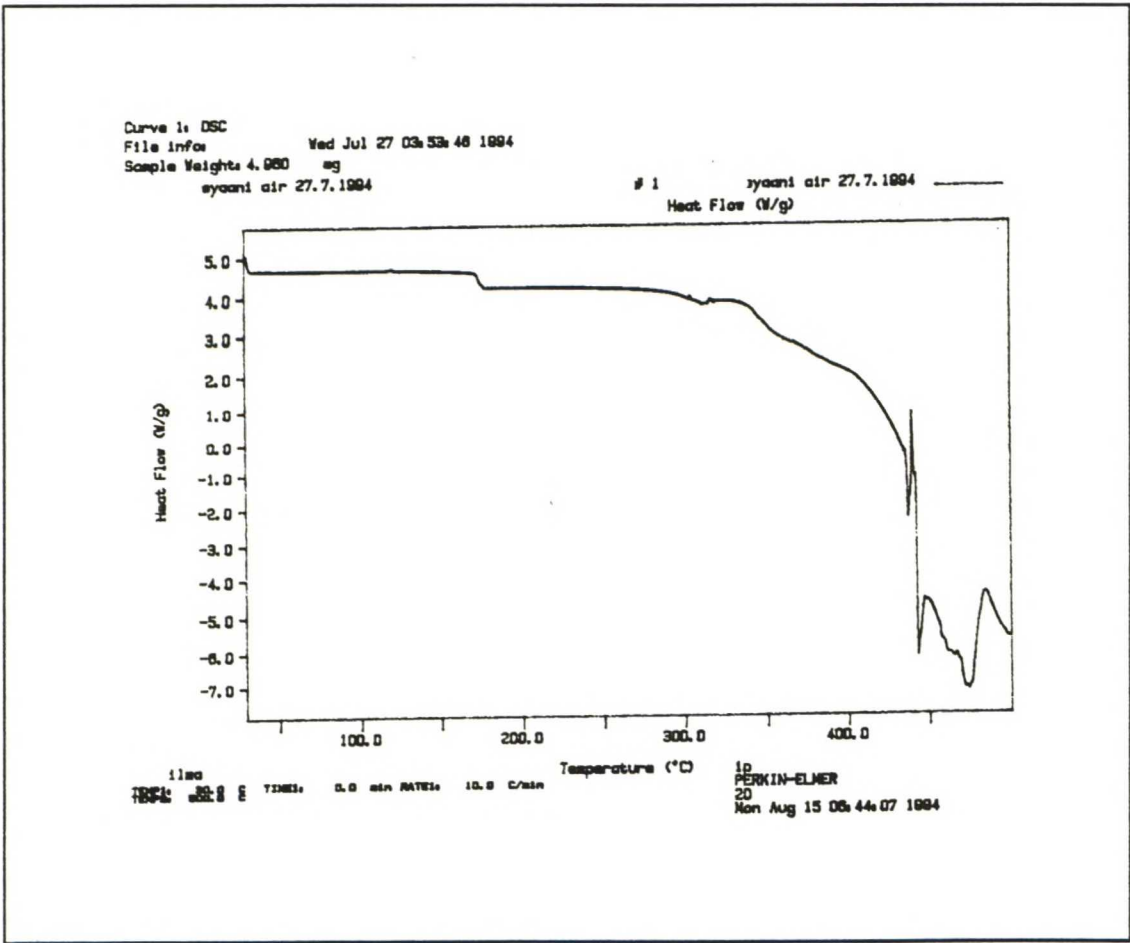
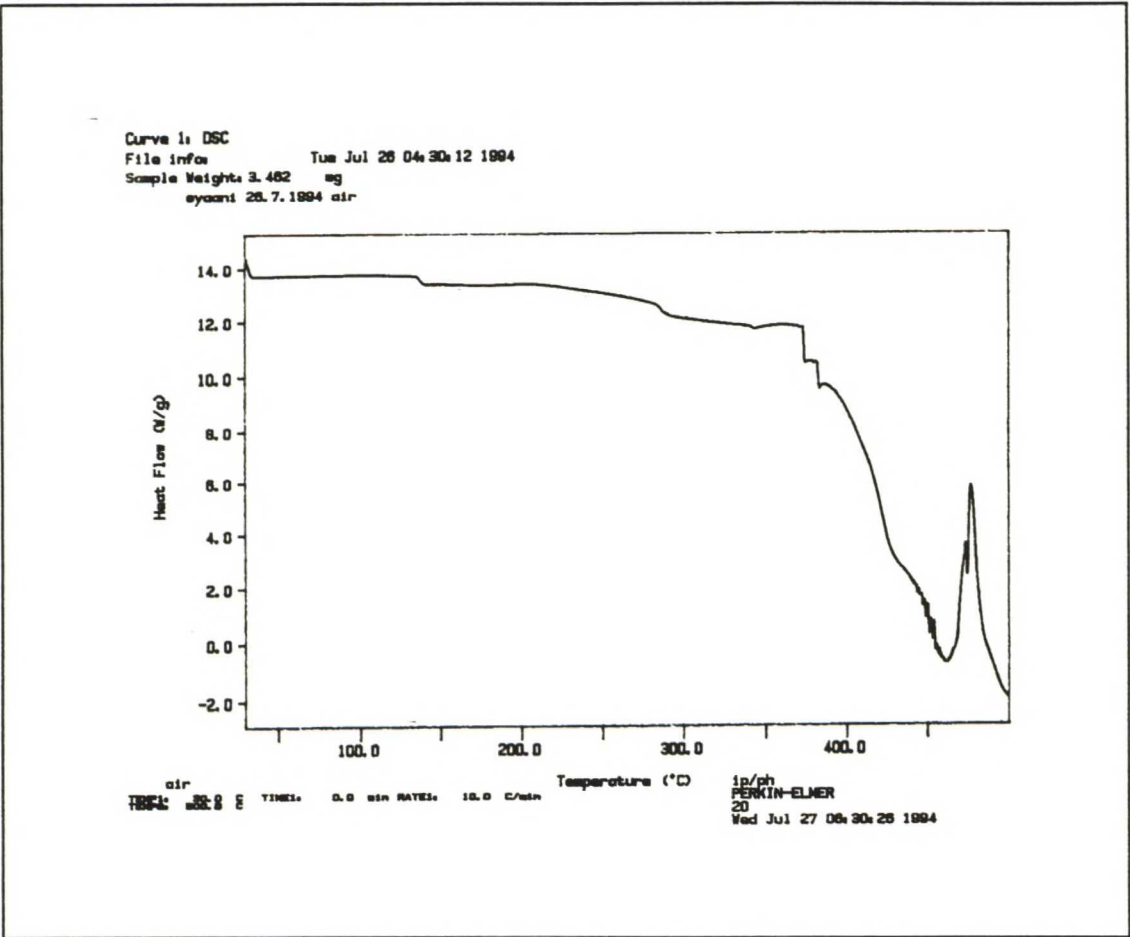
Syaanien 3 (yllä) ja 5 (alla) TGA-kuvaajat.



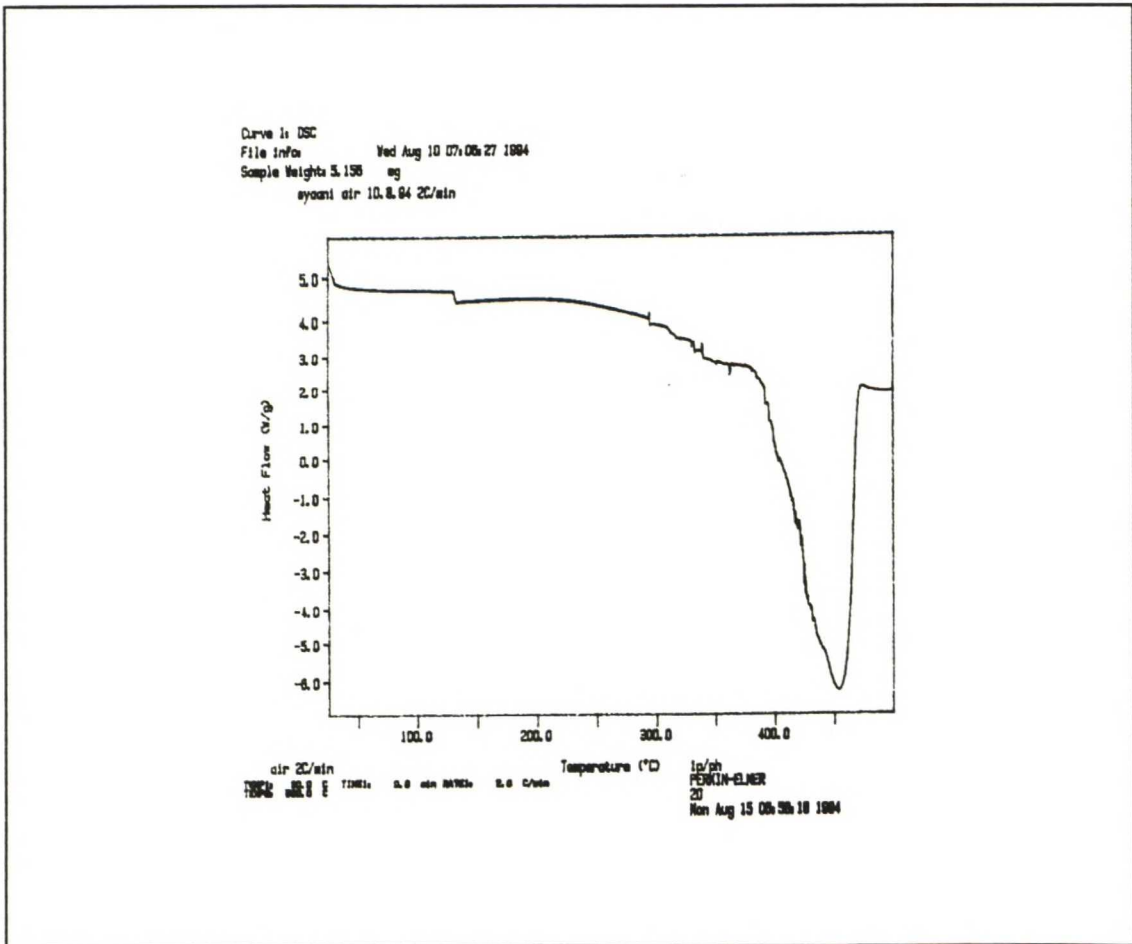
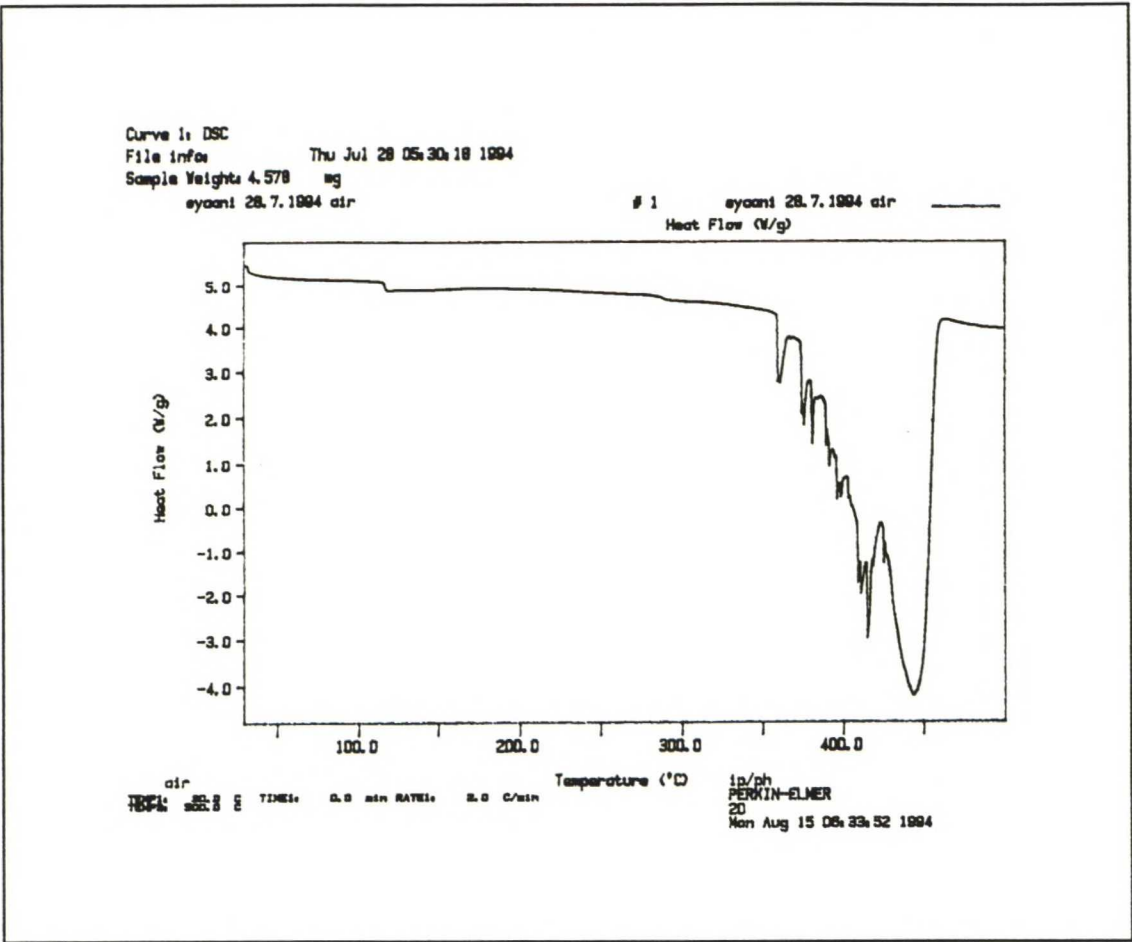
Syaanien 3 (yllä) ja 5 (alla) DSC-kuvaajat (typpi-atmosfääri 10°C/min)



Syaanien 3 (yllä) ja 5 (alla) DSC-kuvaajat (ilma-atmosfääri, 10 °C/min)



Syaanien 3 (yllä) ja 5 (alla) DSC-kuvaajat (ilma-atmosfääri, 2 °C/min)



PAPERITEKNISTEN OMINAISUUKSIEN MITTAUS

<u>Ominaisuus</u>	<u>Suoritustapa tai standardi</u>
Neliöpaino	SCAN-P 6:75
Formaatio	Perustuu β -säteilyn transmittanssimittaukseen. Mittausalueen halkaisija on 1 mm ja mittauspisteitä on 400 kpl n. $7,5 \times 7,5 \text{ cm}^2$ alueella. Säteilylähteenä on prometium-147 -isotooppi. 3mittausta/näyte. Ambertech-käyttöohjeen mukainen suoritus.
Kiilto	Hunter $75^\circ/75^\circ$ (*) s. 77-78
PPS10-karheus	(*) s. 63-64. Puristusaine 10 kp/cm ² , alusta pehmeää neopreenia
Bendtsen-karheus	SCAN-P 21:67
Bendtsen-huokoisuus	SCAN-P 21:67
Palstautumislujuus	(*) s. 60-61
ISO-vaaleus	(*) s. 73-74
Opasiteetti	(*) s. 74
Pintaenergia ja poolisuus	FIBRO 1100, vedellä 2,0 μl pisarakoko, 1-bromnaftaleenilla 4,0 μl pisarakoko. Tulokset 10 mittauksen keskiarvona. (KCL)
Huokoskokojakauma	Micromeritics Pore Sizer 9300 elohopeaporoimetri (VTT). Tulokset laskettu käyttäen paperin ja elohopean väliselle kontaktikulmalle arvoa 130° . 1-2 mittausta/näyte

(*) = Aaltonen, P. Kuituraaka-aineen ja paperin testausmenetelmiä 492. Otakustantamo 1986. 98 s.

~~TEKNILLINEN KORKEAKOULU
TIETOTEKNIIKAN TALON KIRJASTO
KONEHUHTENTIE 7
02150 ESPOO~~

Aalto-yliopiston kirjasto, Otaniemi

ARKISTO

~~TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Graafisen tekniikan
laboratorio~~